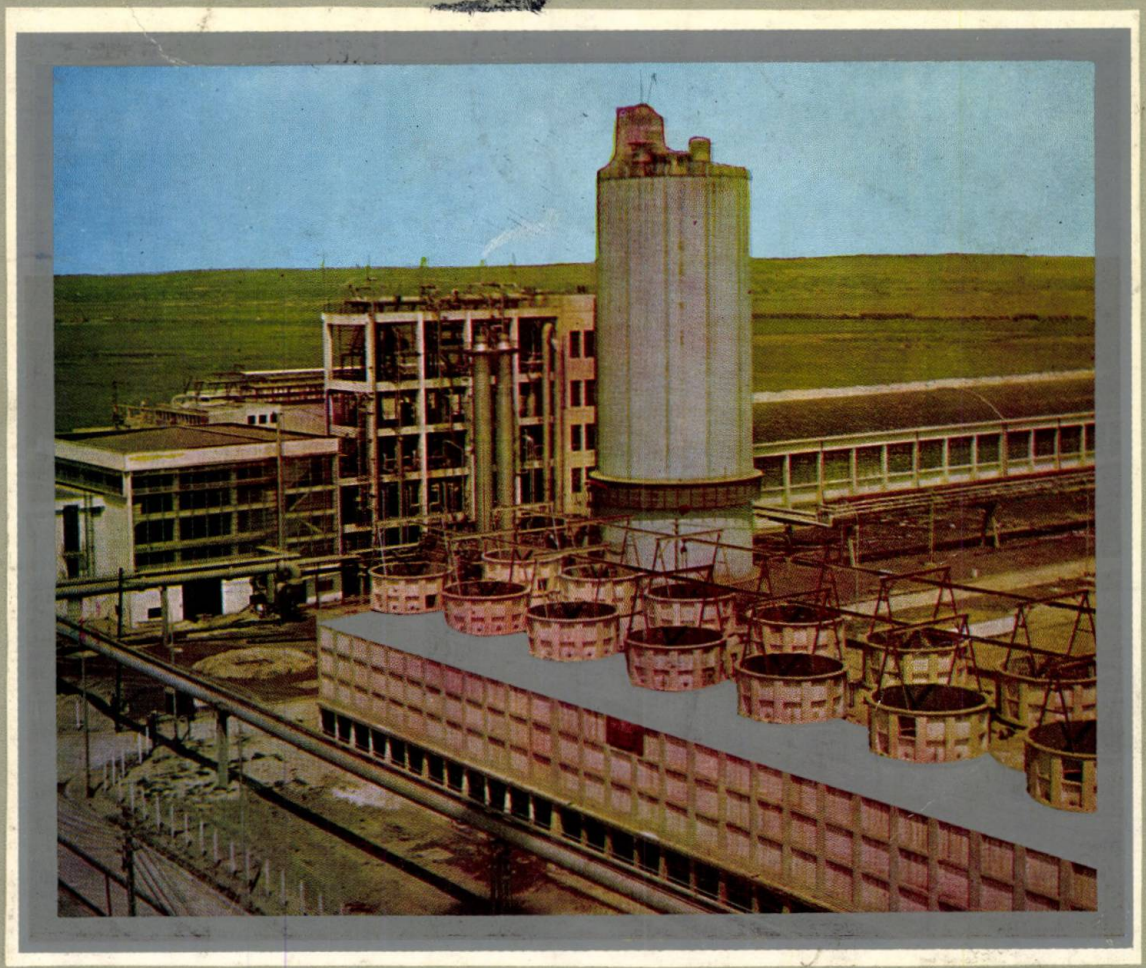
E 1446

REFERÁLVA



IULIE 1968
Vol. 19 p. 369—432
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

7

REVISTA DE CHIMIE

COMBINATUL PETROCHIMIC PLOIEŞTI

produziert:

DIÄTHYLENGLYKOL

für organische Synthesen, für die
Nahrungsmittelindustrie, und die Textilindustrie

CHIMIMPORT
BUCUREŞTI

Exportateur: **CHIMIMPORT**

10 Boul. Republicii Bukarest
Fernsprecher 16—16—36
Fernschreiber : 215
Postschliessfach : 525

E 1446

Nr. 7
IULIE
VOL. 19
1 9 6 8

MŰSZAKI KÖNYV

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU şi C. BĂLĂIŢĂ 369—377 — Sinteza şi stereochimia dicicloalcan-dispirooxazolidinelor

M. BOGDAN şi D. GRIGORIU 378—382 — Unele aspecte termodinamice ale procesului de extracţie lichidă cu doi solvenţi parţial miscibili folosit la separarea diferitelor serii omologe de hidrocarburi. II

C. BOTEZ 383—386 — Silicocromatul de plumb utilizat ca pigment

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU şi I. TOTH 387—393 — Studiul repartiţiei indiului în produsele furnalului (ISP) cu ajutorul radioizotopului $^{114\,m}$In.

M. PECULEA 394—396 — Studii experimentale de transmitere a căldurii pe o instalaţie pilot de separare izotopică

R. Z. TUDOSE şi GH. CRISTIAN 397—403 — Procese de transfer în picături pulsate
I. Influenţa parametrilor pulsaţiei asupra comportării hidrodinamice a picăturilor

V. V. JINESCU 404—407 — Asupra unor aspecte ale curgerii neizoterme prin conducte şi canale cu secţiune variabilă

C. DUMITRU 408—412 — Stabilirea normativelor de timp şi de personal pe utilaje cu ajutorul observării instantanee

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ şi L. GILĂU 413—414 — Contribuţii la studiul unor heterocicli XI. Studiul polarografic şi cromatografic al unor derivaţi ai 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazolului.

I. URAY şi S. STOICOVICI 415—416 — Determinarea uraniului natural din apă prin măsurarea activităţii ALFA

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU şi B. TOMI 416—418 — Determinarea spectrochimică a unor impurităţi din alumina folosită ca suport pentru catalizatori

GH. BALICA, V. PISCATI şi S. SIMION 419—422 — Aplicaţii noi ale N-bromacetamidei în analiza organică. I. O nouă metodă pentru dozarea acidului formic în acidul acetic de sinteză

SCURTE COMUNICĂRI

G. STĂNESCU şi M. KEUL 423 — Determinarea spectrofotometrică în infraroşu a α-naftolului şi α-naftilcarbonatului din amestecuri în toluen

AL. BUTUCELEA 423—424 — Cuvă în ultraviolet pentru temperaturi joase

GH. GALAŢCHI şi VL. FÎRŞIROTU 424 — Termometru de condensare cu oxigen pentru măsurarea temperaturilor între 77 şi 91°K

CRONICĂ
425—426

ŞTIRI DIN INTREPRINDERI
426

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...
427—431

RECENZI
431—432

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Deaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. Gh. M. Dinu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr docent ing. C. D.Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan.

Redactor şef-rubrică
ing. Nelia Mihăilă

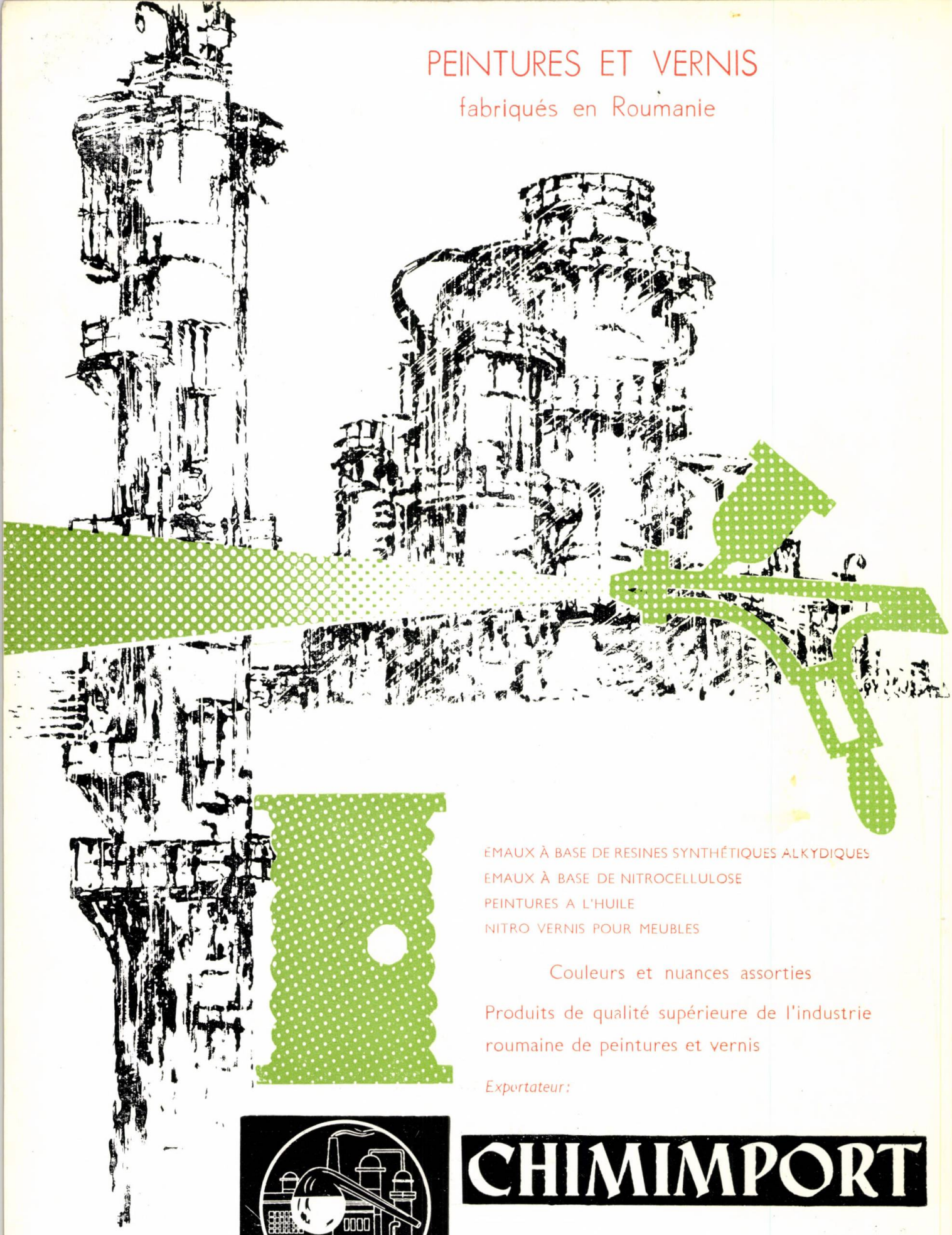
Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „Turnu Măgurele"

Снимок на первой обложке: Комбинат для химических удобрении из Турну-Мэгуреле

The over picture represente: Chemical Fertilizers Combine „Turnu Măgurele"

PEINTURES ET VERNIS

fabriqués en Roumanie



EMAUX À BASE DE RESINES SYNTHÉTIQUES ALKYDIQUES
EMAUX À BASE DE NITROCELLULOSE
PEINTURES A L'HUILE
NITRO VERNIS POUR MEUBLES

Couleurs et nuances assorties

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis

Exportateur:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10, Bd. Republicii B.P.525
Télex: 184 et 185 — Téléphone 16.06.36
Télégrammes: Chimimport — Bucarest

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU and C. BĂLĂIȚĂ
The synthesis and stereochemistry of dicycloalcane dispirooxazolidines..... 369

M. BOGDAN and D. GRIGORIU
Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partially miscible solvents used to separate different homologous series of hydrocarbons. 378

C. BOTEZ
The lead silicochromate used as pigment..... 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU and I. TOTH
Studying the indium distribution in the I.S.P. furnace products by means of the ^{114m}In radioisotope..... 387

M. PECULEA
Heat transmission experimental studies in a pilot isotopic separation plant.... 394

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN
Transfer processes in pulsated drops I. The influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of dropsy. 397

V. V. JINESCU
Concerning some aspects of the non-isothermic flow through conduits and channels with variable section..... 404

C. DUMITRU
Establishing the time and personnel norms for the equipment by means of instantaneous observation 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ and L. GILĂU
Contributions to the study of some heterocycles. XI. The polarographic and chromatographic study of some derivates of 2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol. 413

I. URAY and S. STOICOVICI
Determining the natural uranium from water by measuring the activity.... 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU and B. TOMI
The spectrochemical determination of some impurities from the alumina used as support for the catalytics 416

GH. BALICA, V. PISCATI and S. SIMION
Some new applications of N-bromacetamide in the organic analysis. I. A new rapid and accurate method for the determination of the formic acid in the synthesis acetic acid 419

BRIEF REPORTS

G. STĂNESCU and M. KEUL
The infra-red spectrophotometric determination of α-naphtol and α-naphtylcarbonate from toluene mixtures..... 423

AL. BUTUCELEA
Ultra-violet vat for low temperatures 423

GH. GALAȚCHI and VL. FÎRȘIROTU
The condensation thermometer with oxigen for measuring the temperatures from 77 to 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greff, Fl. Cocu and C. Bălă ţă: **The synthesis and stereochemistry of dicycloalcane dispirooxazolidines.**

On the basis of the data obtained from the I.R. and R.M.N. spectra it has been established that by the condensation of some cyclohexanones with 1-hydroxicyclohexilmethylamine it was possible to obtain some stable dispiro-oxazolidines. The singlet form of the signal of the grouping >CH-CH_3 in the RMN spectrum of the 11-methyl-17-oxa-14-aza-dispiro (5, 1, 5, 2) pentadecane is interpreted by the contribution of the 2nd order effects and the existence of a rapid inversion of the saturated cyclohexanic ring which contains this grouping. From the comparative study of the RMN spectra of the dispiro-oxazolidines and of the correspondi g *N*-acetyl-derivates, it is established that in the case of the 9-methyl-7-oxa-n14aza-dispiro/5, 1, 5, 2/ pentadodecane, the 9-methyl grouping is axial. Due to the steric compression exerted by the axial 9-methyl grouping, the acetyl grouping turns around the C-N bond getting out of the oxalidinic cycle plane. Owing to the diamagnetic anisotropy of the carbonyl grouping, the methylenic protons of the eoxazolidinic cycle are screened to a different extent. Thus, their magnetic equivalence disappears and a spectrum of the AB type is obtained.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 369
D.C. 547.787.07:541.61

M. Bogdan and D. Grigoriu: **Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partially miscible solvents used to separate different homologous series of hydrocarbons**

The thermodynamic equations defining the variation of the selectivity with the principal and secondary solvent ratio as well as with the alkylonaphtalenic hydrocarbon concentration are presented in this paper. The system studied consisted of alphamethylnaphtalene, diisopropylbenzene fraction, sulphur dioxide and heptane. The results obtained and the equations deduced allow to calculate from a comparatively low volume of experimental data the value of the selectivity of the separation considered under the desired extraction conditions.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 378
D.C. 536.7:66.061.5:547.21

C. Botez: **The lead silicochromate used as pigment**

The methods currently used for obtaining the lead silicochromate are described and the advantages o each method are pointed out. The results obtained in laboratory stage concerning the optimum parameters are given and a comparison is drawn between the properties of lead silicochromate and those of other similar anticorrosive pigments.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 383
D.C. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, F. Staicu and I. Toth: **Stduying the indium distribution in the I.S.P. furnace products by means of the ^{114m}In radioisotope**

The paper describes the behaviour of indium in the ISP agglomeration and the furnace products. The radioisotope ^{114}In as In_2O_3 activated in the nuclear reactor has been used as tracer. The tests have shown that the major part of indium (75.9%) follows the furnace lead fraction, from which it can be recovered. These studies are a continuation of those carried out with horizontal retort furnaces.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968 p. 387
D.C. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Heat transmission experimental studies in a pilot isotopic separation plant**

All the parameters characteristic to the heat transmission process and to the temperature gradient in cross section have been experimentally determined in an isotopic separation column, the separation being characterised by a complex process formed by the association of a distillation with an exchange reaction. Due to the specific character of the phenomenon it has been possible to obtain the experimental data directly on a pilot installation independently of the heat flows introduced and extracte from the outline of the installation.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 394
D.C. 521.039.3:66.1

R. Z. Tudose and Gh. Cristian: **Transfer processes in pulsated drops. The influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of drops**

The authors present and discuss the results of researches concerning the influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of water drops.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 397
D.C. 66.015.23/24

V. V. Jinescu: **Concerning some aspects of the non-isothermic flow through conduits and channels with variable section**

The general case is presented of the flowing of a fluid, namelv the non-isothermic flow through a conduit or a channel with variable section of a whatever form, with the lateral surface mixed from the termic viewpoint, when on entering the conduit, the fluid is in granular or powder form and changes its state becoming on its way a proper fluid.
On the basis of a time retention relation resulted from thermic considerations and of another relation obtained from hydrodynamic considerations, a relation with general character is written, which allows to calculate the total heat flow required in a certain section of the conduit. This results as a function of the hydrodynamic conditions on entering the conduit, of the geometrical elements of the conduit, of the thermic properties of the fluid in the section to which the calculus refers and of the distribution of the heat flows along the section perimeter. Another relation allows to calculate the heat flow required for the external heating and to establish the necessary temperature of the conduit wall in the respective section.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 404
D.K. 532.542/.543

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. ГРЕФФ, Ф. КОКУ и К. БЭЛЭИЦЭ
Синтез и стереохимия дициклоалкан диспирооксазалидин .. 369

М. БОГДАН и Д. ГРИГОРИУ,
Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями, применяемый при отделении различных гемологических серий углеводородов. 378

К. БОТЕЗ,
Силикохромат свинца применяемый в качестве пигмента.... 383

А. ЖОЛОНКОВСКИЙ, Ф. СТАЙКУ и И. ТОТ,
Изучение распределения индия в доменных продуктах (ISP) при помощи радиоизотопа ^{114m}In. 387

М. ПЕКУЛЯ,
Опытные изучения по теплопередаче на опытной станции по изотопному отделению..... 394

Р. З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИАН,
Процессы передачи пульсирующими каплями. I. влияние параметров пулсации на гидродинамическое поведение капель..... 397

В. В. ЖИНЕСКУ,
Относительно ряда аспектов по неизотермическому течению по трубопроводам и каналам с переменным сечением 404

К. ДУМИТРУ,
Установка норм времени и рабочей силы по оборудованию при помощи мгновенного наблюдения.... 408

И. СИМИТИ, Л. ПРОИНОВ, И. ШВАРЦ и Л. ЖИЛЭУ,
К вопросу изучения ряда гетероциклов XI. Полярографическое и хроматографическое изучение ряда производных 2-анилино 5-метил 1, 3, 4 тиадиазола..... 413

И. УРАЙ и С. СТОИКОВИЧ,
Определение натурального урания в воде путем измерения активности АИФА 415

К. МАНОЛИУ, М. ПЭСКУЛЕСКУ и Б. ТОМИ,
Спектрохимическое определение ряда посторонних примесей в глиноземе, применяемого в качестве основы для катализаторов .. 416

Г. БАЛИКА, В. ПИСКАТИ и С. СИМИОН,
Новые применения N-бромацетамида в органических анализах. I Новый метод по дозированию муравьиновой кислоты в уксусной синтетизированной кислоте . 419

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. СТЭНЕСКУ и М. КЕУЛ,
Спектрофотометрическое определение инфракрасными лучами α-нафтола и α-нафтилкарбоната в толуоловых смесях..... 423

АЛ. БУТУЧЕЛЯ,
Ультрафиолетовый сосуд для низких температур 423

Г. ГАЛУЦИКИ и В. ФЫРШИРОТУ,
Конденсационный кислородный термометр для измерения температур между 77 и 91°К 424

Н. Бэрбулеску, З. Грейфф, Ф. Коку и К. Бэлэицэ: **Синтез и стереохимия дициклоалкан диспирооксазолидин.**

На основании результатов, полученных из ИК и ПМР спектров установили, что путем конденсации ряда циклогексанов с 1-гидроксициклогексилметиламином можно получить устойчивые диспирооксазамидины. Форма синглета знака группировки $>CH—CH_3$ пентадекана интерпретируется участием эффектов второго порядка и наличию быстрой инверсии циклогексанового насыщенного кольца, находящегося в этой группировке. Из сравнительного изучения ПМР спектров диспирооксазамидинов и соответствующих производных N-ацетила в спектре пмр 11-метилокса-14-аза-диспиро 5,1,52, установили, что в случае 9-метил-7-окса-14-аза-диспиро (5, 1, 5, 2) пентодекана группировка 9-метил является осьевой. Благодаря стерическому сжатию производимому осьевой 9-метил группировкой, ацетиловая группировка вращается вокруг соединения C—N выходя из плана оксазолидинового цикла. Из-за диамагнетической анизотропии карбониловой группировки метиленовые протоны из оксазолидинового цикла экранируются в различно ймере и таким образом исчезает их магнетическая эквивалентность, получая спектр типа AB.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 369
Д.К. 547.787.07:541.61

М. Богдан и Д. Григориу: **Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями, применяемый при отделении различных гомологических серий углеводородов.**

В этой работе приводят термодинамические уравнения, которые определяют изменение селективности согласно рациону главного и побочного растворителя, а также и концентрации алкилонафталеновых углеводородов. Изучаемая система состояла из алфаметилнафталина с фракцией диизопропилбензена, двуокиси серы и гептана. Полученные результаты и извлеченные уравнения позволяют вычислить из сравнительно небольшого количества опытных данных значение селективности отделения в условиях желаемой экскракции.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 378
Д.К. 536.7:66.071.5:547.21

З. Ботез: **Силикохромат свинца применяемый в качестве пигмента.**

Описываются обычные способы получения силикохромата свинца, отмечая преимущества каждого способа. Приводятся также результаты, полученные в лабораторной фазе по оптимальным достигнутым параметрам, проводя сравнение между свойствами силикохромата свинца с идентичными антикоррозийными пигментами.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 383
Д.К.

А. Жолонковский, Ф. Стайку и И. Тот: **Изучение распространения индия в доменных продуктах (ISP) при помощи радиоизотопа ^{114m}In.**

В работе рассматривается поведение индия в агломератах и в доменных продуктах.
В качестве указателя применяли радиоизотоп ^{114m}In, в форме In_2O_3 активизированный в ядерном реакторе.
Испытания показали, что индий (75,9%) идет за фракцией доменного свинца откуда его можно рекуперировать.
Эта работа является продолжением исследований, проведенных в печах с горизонтальными ретортами.

Rev. Chim. **19**, nr 7. 1968, p. 387
Д.К. 621.039.8:669.872

М. Пекуля: **Опытные изучения по теплопередаче на опытной станции по изотопному отделению.**

В колонке для изотопного отделения, отделение представляющее собой комплексный процесс состоящий из соединения дистилляции с обменной реакцией, определили полностью, опытным путем, характерные параметры по теплопередаче и градиенту температуры в поперечном разрезе.
Вследствие специфики явления опытные данные смогли быть получены непосредственно на опытной станции независимо от притоков тепла вводимых и выводимых из контура установки.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 394
Д.К. 621.039.3:66.045.1

Р. З. Тудосе и Г. Кристиан: **Процессы передачи пульсирующими каплями. I. Влияние параметров пульсации на гидродинамическое поведение капель.**

В работе приводят результаты исследований и интерпретации влияния параметров пульсации на гидродинамическое поведение капель воды.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 397
Д.К. 66.015.23.24.

В. В. Жинеску: **Относительно ряда аспектов по неизотермическому течению по трубопроводам и каналам с переменным сечением**

В работе описывается общий случай течения флюида, а именно неизотермное течение по трубопроводу или каналу с переменным сечением иной или другой формы со смешанной боковой поверхностью с термической точки зрения, когда у входа в трубопровод флюид подается в гранулированном или в порошкообразном виде и который по прохождению траектории меняет свое состояние, превращаясь в флюид.
На основе отношения времени задержки получаемого в результате термических соображений и другого отношения, получаемого из гидродинамического соображения, выводят отношение общего характера, которое дает возможность вычислить общий приток тепла, необходимыи для определенного сечения трубопровода. Вывод производят в зависимости от гидродинамических условий при вводе в трубопровод, от геометрических элементов трубопровода, от физических свойств флюида в сечения, для которого производится расчет и от распределения потоков тепла по периметру сечения. Другое отношение позволяет расчитывать необходимый поток тепла для внешнего нагрева и затем определение температуры, необходимой для стен трубопровода в соответствующем течении.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1966, p. 404
Д.К. 532.642.543.

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU and C. BĂLĂIȚĂ

The synthesis and stereochemistry of dicycloalcane dispirooxazolidines..... 369

M. BOGDAN and D. GRIGORIU

Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partially miscible solvents used to separate different homologous series of hydrocarbons. 378

C. BOTEZ

The lead silicochromate used as pigment..... 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU and I. TOTH

Studying the indium distribution in the I.S.P. furnace products by means of the ^{114m}In radioisotope..... 387

M. PECULEA

Heat transmission experimental studies in a pilot isotopic separation plant.... 394

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN

Transfer processes in pulsated drops I. The influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of dropsy. 397

V. V. JINESCU

Concerning some aspects of the non-isothermic flow through conduits and channels with variable section..... 404

C. DUMITRU

Establishing the time and personnel norms for the equipment by means of instantaneous observation 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ and L. GILĂU

Contributions to the study of some heterocycles. XI. The polarographic and chromatographic study of some derivates of 2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol. 413

I. URAY and S. STOICOVICI

Determining the natural uranium from water by measuring the activity.... 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU and B. TOMI

The spectrochemical determination of some impurities from the alumina used as support for the catalytics 416

GH. BALICA, V. PISCATI and S. SIMION

Some new applications of N-bromacetamide in the organic analysis. I. A new rapid and accurate method for the determination of the formic acid in the synthesis acetic acid 419

BRIEF REPORTS

G. STĂNESCU and M. KEUL

The infra-red spectrophotometric determination of α-naphtol and α-naphtylcarbonate from toluene mixtures..... 423

AL. BUTUCELEA

Ultra-violet vat for low temperatures 423

GH. GALAȚCHI and VL. FÎRȘIROTU

The condensation thermometer with oxigen for measuring the temperatures from 77 to 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greff, Fl. Cocu and C. Bălă ţă: **The synthesis and stereochemistry of dicycloalcane dispirooxazolidines.**

On the basis of the data obtained from the I.R. and R.M.N. spectra it has been established that by the condensation of some cyclohexanones with 1-hydroxicyclohexilmethylamine it was possible to obtain some stable dispiro-oxazolidines. The singlet form of the signal of the grouping $>CH\text{-}CH_3$ in the RMN spectrum of the 11-methyl-17-oxa-14-aza-dispiro (5, 1, 5, 2) pentadecane is interpreted by the contribution of the 2nd order effects and the existence of a rapid inversion of the saturated cyclohexanic ring which contains this grouping. From the comparative study of the RMN spectra of the dispiro-oxazolidines and of the correspondi g *N*-acetyl-derivates, it is established that in the case of the 9-methyl-7-oxa-n14aza-dispiro/5, 1, 5, 2/ pentadodecane, the 9-methyl grouping is axial. Due to the steric compression exerted by the axial 9-methyl grouping, the acetyl grouping turns around the C-N bond getting out of the oxalidinic cycle plane. Owing to the diamagnetic anisotropy of the carbonyl grouping, the methylenic protons of the eoxazolidinic cycle are screened to a different extent. Thus, their magnetic equivalence disappears and a spectrum of the AB type is obtained.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 369
D.C. 547.787.07:541.61

M. Bogdan and D. Grigoriu: **Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partially miscible solvents used to separate different homologous series of hydrocarbons**

The thermodynamic equations defining the variation of the selectivity with the principal and secondary solvent ratio as well as with the alkylonaphtalenic hydrocarbon concentration are presented in this paper. The system studied consisted of alphamethylnaphtalene, diisopropylbenzene fraction, sulphur dioxide and heptane. The results obtained and the equations deduced allow to calculate from a comparatively low volume of experimental data the value of the selectivity of the separation considered under the desired extraction conditions.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 378
D.C. 536.7:66.061.5:547.21

C. Botez: **The lead silicochromate used as pigment**

The methods currently used for obtaining the lead silicochromate are described and the advantages o each method are pointed out. The results obtained in laboratory stage concerning the optimum parameters are given and a comparison is drawn between the properties of lead silicochromate and those of other similar anticorrosive pigments.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 383
D.C. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, F. Staicu and I. Toth: **Stduying the indium distribution in the I.S.P. furnace products by means of the ^{114m}In radioisotope**

The paper describes the behaviour of indium in the ISP agglomeration and the furnace products. The radioisotope ^{114}In as In_2O_3 activated in the nuclear reactor has been used as tracer. The tests have shown that the major part of indium (75.9%) follows the furnace lead fraction, from which it can be recovered. These studies are a continuation of those carried out with horizontal retort furnaces.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968 p. 387
D.C. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Heat transmission experimental studies in a pilot isotopic separation plant**

All the parameters characteristic to the heat transmission process and to the temperature gradient in cross section have been experimentally determined in an isotopic separation column, the separation being characterised by a complex process formed by the association of a distillation with an exchange reaction. Due to the specific character of the phenomenon it has been possible to obtain the experimental data directly on a pilot installation independently of the heat flows introduced and extracte from the outline of the installation.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 394
D.C. 521.039.3:66.1

R. Z. Tudose and Gh. Cristian: **Transfer processes in pulsated drops. The influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of drops**

The authors present and discuss the results of researches concerning the influence of pulsation parameters on the hydrodynamic behaviour of water drops.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 397
D.C. 66.015.23/24

V. V. Jinescu: **Concerning some aspects of the non-isothermic flow through conduits and channels with variable section**

The general case is presented of the flowing of a fluid, namely the non-isothermic flow through a conduit or a channel with variable section of a whatever form, with the lateral surface mixed from the termic viewpoint, when on entering the conduit, the fluid is in granular or powder form and changes its state becoming on its way a proper fluid.
On the basis of a time retention relation resulted from thermic considerations and of another relation obtained from hydrodynamic considerations, a relation with general character is written, which allows to calculate the total heat flow required in a certain section of the conduit. This results as a function of the hydrodynamic conditions on entering the conduit, of the geometrical elements of the conduit, of the thermic properties of the fluid in the section to which the calculus refers and of the distribution of the heat flows along the section perimeter. Another relation allows to calculate the heat flow required for the external heating and to establish the necessary temperature of the conduit wall in the respective section.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 404
D.K. 532.542/.543

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. ГРЕФФ, Ф. КОКУ и К. БЭЛЭИЦЭ
Синтез и стереохимия дициклоалкан диспирооксазалидин .. 369

М. БОГДАН и Д. ГРИГОРИУ,
Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями, применяемый при отделении различных гемологических серий углеводородов. 378

К. БОТЕЗ,
Силикохромат свинца применяемый в качестве пигмента.... 383

А. ЖОЛОНКОВСКИЙ, Ф. СТАЙКУ и И. ТОТ,
Изучение распределения индия в доменных продуктах (ISP) при помощи радиоизотопа ^{114m}In. 387

М. ПЕКУЛЯ,
Опытные изучения по теплопередаче на опытной станции по изотопному отделению..... 394

Р. З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИАН,
Процессы передачи пульсирующими каплями. I. влияние параметров пулсации на гидродинамическое поведение капель..... 397

В. В. ЖИНЕСКУ,
Относительно ряда аспектов по неизотермическому течению по трубопроводам и каналам с переменным сечением 404

К. ДУМИТРУ,
Установка норм времени и рабочей силы по оборудованию при помощи мгновенного наблюдения.... 408

И. СИМИТИ, Л. ПРОИНОВ, И. ШВАРЦ и Л. ЖИЛЭУ,
К вопросу изучения ряда гетероциклов XI. Полярографическое и хроматографическое изучение ряда производных 2-анилино 5-метил 1, 3, 4 тиадиазола 413

И. УРАЙ и С. СТОИКОВИЧ,
Определение натурального урания в воде путем измерения активности АИФА 415

К. МАНОЛИУ, М. ПЭСКУЛЕСКУ и Б. ТОМИ,
Спектрохимическое определение ряда посторонних примесей в глиноземе, применяемого в качестве основы для катализаторов .. 416

Г. БАЛИКА, В. ПИСКАТИ и С. СИМИОН,
Новые применения N-бромацетамида в органических анализах. I Новый метод по дозированию муравьиновой кислоты в уксусной синтетизированной кислоте . 419

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. СТЭНЕСКУ и М. КЕУЛ,
Спектрофотометрическое определение инфракрасными лучами α-нафтола и α-нафтилкарбоната в толуоловых смесях..... 423

АЛ. БУТУЧЕЛЯ,
Ультрафиолетовый сосуд для низких температур 423

Г. ГАЛУЦИКИ и В. ФЫРШИРОТУ,
Конденсационный кислородный термометр для измерения температур между 77 и 91°К 424

Н. Бэрбулеску, З. Грейфф, Ф. Коку и К. Бэлэицэ: **Синтез и стереохимия дициклоалкан диспирооксазолидин.**

На основании результатов, полученных из ИК и ПМР спектров установили, что путем конденсации ряда циклогексанов с 1-гидроксициклогексилметиламином можно получить устойчивые диспирооксазамидины. Форма синглета знака группировки $>CH—CH_3$ пентадекана интерпретируется участием эффектов второго порядка и наличию быстрой инверсии циклогексанового насыщенного кольца, находящегося в этой группировке. Из сравнительного изучения ПМР спектров диспирооксазамидинов и соответствующих производных N-ацетила в спектре пмр 11-метилокса-14-аза-диспиро 5,1,52, установили, что в случае 9-метил-7-окса-14-аза-диспиро (5, 1, 5, 2) пентодекана группировка 9-метил является осьевой. Благодаря стерическому сжатию производимому осьевой 9-метил группировкой, ацетиловая группировка вращается вокруг соединения C—N выходя из плана оксазолидинового цикла. Из-за диамагнетической анизотропии карбониловой группировки метиленовые протоны из оксазолидинового цикла экранируются в различно ймере и таким образом исчезает их магнетическая эквивалентность, получая спектр типа AB.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 369
Д.К. 547.787.07:541.61

М. Богдан и Д. Григориу: **Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями, применяемый при отделении различных гомологических серий углеводородов.**

В этой работе приводят термодинамические уравнения, которые определяют изменение селективности согласно рациону главного и побочного растворителя, а также и концентрации алкилонафталеновых углеводородов. Изучаемая система состояла из алфаметилнафталина с фракцией диизопропилбензена, двуокиси серы и гептана. Полученные результаты и извлеченные уравнения позволяют вычислить из сравнительно небольшого количества опытных данных значение селективности отделения в условиях желаемой экскракции.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 378
Д.К. 536.7:66.071.5:547.21

З. Ботез: **Силикохромат свинца применяемый в качестве пигмента.**

Описываются обычные способы получения силикохромата свинца, отмечая преимущества каждого способа. Приводятся также результаты, полученные в лабораторной фазе по оптимальным достигнутым параметрам, проводя сравнение между свойствами силикохромата свинца с идентичными антикоррозийными пигментами.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 383
Д.К.

А. Жолонковский, Ф. Стайку и И. Тот: **Изучение распространения индия в доменных продуктах (ISP) при помощи радиоизотопа ^{114m}In.**

В работе рассматривается поведение индия в агломератах и в доменных продуктах.

В качестве указателя применяли радиоизотоп ^{114m}In, в форме In_2O_3 активизированный в ядерном реакторе.

Испытания показали, что индий (75,9%) идет за фракцией доменного свинца откуда его можно рекуперировать.

Эта работа является продолжением исследований, проведенных в печах с горизонтальными ретортами.

Rev. Chim. 19, nr 7. 1968, p. 387
Д.К. 621.039.8:669.872

М. Пекуля: **Опытные изучения по теплопередаче на опытной станции по изотопному отделению.**

В колонке для изотопного отделения, отделение представляющее собой комплексный процесс состоящий из соединения дистилляции с обменной реакцией, определили полностью, опытным путем, характерные параметры по теплопередаче и градиенту температуры в поперечном разрезе.

Вследствие специфики явления опытные данные смогли быть получены непосредственно на опытной станции независимо от притоков тепла вводимых и выводимых из контура установки.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 394
Д.К. 621.039.3:66.045.1

Р. З. Тудосе и Г. Кристиан: **Процессы передачи пульсирующими каплями. I. Влияние параметров пульсации на гидродинамическое поведение капель.**

В работе приводят результаты исследований и интерпретации влияния параметров пульсации на гидродинамическое поведение капель воды.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 397
Д.К. 66.015.23.24.

В. В. Жинеску: **Относительно ряда аспектов по неизотермическому течению по трубопроводам и каналам с переменным сечением**

В работе описывается общий случай течения флюида, а именно неизотермное течение по трубопроводу или каналу с переменным сечением иной или другой формы со смешанной боковой поверхностью с термической точки зрения, когда у входа в трубопровод флюид подается в гранулированном или в порошкообразном виде и который по прохождению траектории меняет свое состояние, превращаясь в флюид.

На основе отношения времени задержки получаемого в результате термических соображений и другого отношения, получаемого из гидродинамического соображения, выводят отношение общего характера, которое дает возможность вычислить общий приток тепла, необходимыи для определенного сечения трубопровода. Вывод производят в зависимости от гидродинамических условий при вводе в трубопровод, от геометрических элементов трубопровода, от физических свойств флюида в сечения, для которого производится расчет и от распределения потоков тепла по периметру сечения. Другое отношение позволяет расчитывать необходимый поток тепла для внешнего нагрева и затем определение температуры, необходимой для стен трубопровода в соответствующем течении.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1966, p. 404
Д.К. 532.642.543.

INHALT

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU und C. BĂLĂIȚĂ,
Synthese und Stereochemie der Dizykloalkan-Dispirooxasolidene 369

M. BOGDAN und D. GRIGORIU
Einige thermodynamischen Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei teilweise mischbaren Lösungsmitteln bei der Trennung verschiedener übereinstimmender Kohlenwasserstoffreihen 378

C. BOTEZ
Als Pigment verwendetes Bleisilikochromat..... 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU und I. TOTH
Untersuchung der Verteilung des Indiums in den Erzeugnissen des Hochofens (ISP) mit Hilfe des Radioisotops ^{114m}In 387

M. PECULEA
Experimentelle Studien der Wärmeübertragung an einer Versuchsanlage für Isotopentrennung 394

R. Z. TUDOSE und GH. CRISTIAN
Übertragungsprozesse in plusierenden Tropfen I, Einfluss der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Tropfen 397

V. V. JINESCU
Über einige Aspekte des nichtisothermen Durchflusses durch Rohrleitungen und Kanälen mit veränderlichem Querschnitt 404

C. DUMITRU
Festlegung der Zeit- und Personalnormative bei Anlagen durch Momentanbeobachtungen 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ und L. GILĂU,
Beiträge zum Studium einiger Heterozyklen, XI. Polarographische und chromatographische Studie einiger Derivate des 2-Anilin-5-Methyl-1, 3, 4-Thiadiazols 413

F. URAY und S. STOICOVICI
Bestimmung des natürlichen Urnas im Wasser durch Messung der Aktivität 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU und B. TOMI
Spektrochemische Bestimmung einiger Unreinheiten in der Tonerde, die als Katalysatorenträger dient 416

GH. BALICA, V. PISCAȚI und S. SIMION
Neue Anwendungen des N-Bromazetamins in der organischen Analyse. I. Ein neues und rasches Verfahren für die Bestimmung der Ameisensäure in der Synthese-Essigsäure 419

KURZREFERATE

G. STĂNESCU und M. KEUL
Spektrophotometrische Bestimmung in Infrarot des α-Naphtols und α-Naphtylkarbonats aus Toluengemischen 423

AL. BUTUCELEA
Ultraviolett-Gefäss für niedrige Temperaturen 423

GH. GALATCHI und VL. FÎRȘIROTU
Kondensationsthermometer mit Sauerstoff für das Messen der Temperaturen zwischen 77 und 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greff, Fl. Cocu und C. Bălăiță: **Synthese und Stereochemie der Dizykloalkan-Dispirooxasolidene.**

Auf Grund der im IR -und RMN-Spektrum erzielten Daten wurde festgestellt, dass durch die Kondensation einiger Zyklohexanole mit 1-Hydroxyzyklohexamilmethylamin, stabile Dispirooxasolidene gewonnen werden. Din Singulettform des Gruppenzeichens $>CH-CH_3$ im RMN-Spektrum des 11-Methyl 17-Oxa-14-Asa-Dispiro [5, 1, 5, 2] Pentadekans wird durch den Beitrag der Effekte zweiter Ordnung- und dem Vorhandensein einer raschen Umkehrung des gesättigten Zyklohexanrings ausgewertet, der diese Gruppierung enthält Durch eine Vergleichsstudie der RMN-Spektren des Dispirooxasolidene und des entsprechenden N-Azethylderivate wird festgestellt, dass im Falle des 9-Methyl-7-Oxa-14-Aso-Dispiro [5, 1, 5, 2] Pentadekans, die 9-Methyl-Gruppierung axial verläuft. Infolge des von der axialen 9-Methylgruppierung ausgeübten sterischen Drucks, rundet sich die Azethylgruppierung um die C-N-Verbindung ab und verlässt die Ebene des Oxasolidzyklus. Durch die diamagnetische Anisontropie der Karbonylgruppierung sind die methylischen Protone im Oxasolidinzyklus in verschiedenem Masse abgeschirmt. Auf diese Weise schwindet ihre magnetische Äquivalenz und man erzielt ein Spektrum vom Typ AB.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968. p. 369
D.K. 547.787.07:541.61

M. Bogdan und D. Grigoriu: **Einige thermodynamischen Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei teilweise mischbaren Lösungsmitteln bei der Trennung verschiedener übereinstimmender Kohlenwaaserstoffreihen**

Der Aufsatz enthält eine Darlegung der thermodynamischen Gleichungen für die Veränderlichkeit der Selektivität im Verhältnis zur Menge des primären und sekundären Lösungsmittel sowie der Konzentration der alkylnaphtenischen Kohlenwasserstoffe. Das untersuchte System war aus Alphamethylnaphtalin, einer Diisoprophylbenzol-Fraktion Schwefeldioxyd und Heptan gebildet. Die erzielten Ergebnisse und die abgeleiteten Gleichungen ermöglichen es aus einer verhältnismässig geringen Anzahl von Versuchsdaten den Wert der Separationsselektivität unter den Bedingungen der gewünschten Extraktion zu berechnen.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 378
D.K. 536.7:66.661.5:547.21

C. Botez: **Als Pigment verwendetes Bleisilikochromat**

Es werden die üblichen Verfahren zur Gewinnung des Bleisilikochromats dargelegt und die Vorteile jedes der betreffenden Verfahren angeführt. Ferner werden die in der Laboratoriumsphase in bezug auf die Optimalparameter der Gewinnung erzielten Ergebnisse beschrieben und ein Vergleich zwischen den Eigenschaften des Bleisilikochromats und anderen ähnlichen korrosionsverhütenden Pigmenten aufigestellt.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 383
D.K. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, Fl. Staicu und I. Toth: **Untersuchung der Verteilung des Indiums in den Erzeugnissen des Hochofens (ISP) mit Hilfe des Radioisotops ^{114m}In**

Die Verfasser analysieren die Verhaltungsweise des Indiums bei der ISP – Sinterung und den Hochofenerzeugnissen. Als Leitisotop wurde ^{114m}In Form von In_2O_3 verwendet, das im Kernreaktor aktiviert wurde.
Die Versuche haben gezeigt, dass der Grossteil des Indiums (75,9%) der Fraktion Hochofenblei folgt, woraus es rückgewonnen werden kann. Der Aufsatz stellt eine Fortsetzung der Untersuchungen dar, die an Öfen mit Horizontalretorte durchgeführt wurden.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 387
D.K. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Experimentelle Studien der Wärmeübertragung an einer Versuchsanlage für Isotopentrennung**

An einer isotopischen Trennungskolonne, wo der Trennungsprozess einen komplexen Charakter aufweist wurde in experimenteller Weise die Gesamtheit der Parameter des Wärmeübertragungsprozesses und des, Temperaturgradients im Querschnitt bestimmt.
Dank der Besonderheit der Erscheinungen war es möglich die Versuchsdaten unmittelbar auf einer Versuchsanlage zu ermitteln.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 394
D.K. 621.039.3:66.045.1

R. Z. Tudose und Gh. Cristian: **Übertragungsprozesse in pulsierten Tropfen. I. Einflus der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Tropfen**

Der Aufsatz gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse und derenAuswertung in bezug auf den Einfluss der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Wassertropfen.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 397
D.K. 66.015.23/.24

V. V. Jinescu: **Über einige Aspekte des nichtisothermen Durchflusses durch Rohrleitungen und Kanälen mit veränderlichem Querschnitt**

Der Verfasser behandelt den allgemeinen Fall des Druchflusses eines Fluids und zwar den nichtisothermen Durchfluss durch eine Rohrleitung oder einem Kanal mit verschiedenartigen Durchmesser und beliebiger Form mit – vom thermischen Standpunkt – verschiedenen Seitenflächen, wenn beim Eingang der Leitung das Fluid körner-oder pulverförmig ist, jedoch während des Durchflusses sich in eine wahre Flüssigkeit verwandelt.
Auf Grund einer Relation der Rückhaltedauer, als Folge der thermischen Erwägungen und einer weiteren Relation auf Grund hydrodynamischer Erwägungen und einer weiteren Relation auf Grund hydrodynamischer Erwägungen wird eine allgemeine Relation abgeleitet, die eine Berechnung des gesamten, für einen gegebenen Querschnitt der Leitung notwendigen Wärmeflusses gestattet. Dies steht im Verhältnis zu den hydrodynamischen Bedingungen am Leitungseingang, den geometrischen Elementen der Leitung, den thermischen Eigenschaften des Fluids in den betreffenden Abschnitt und der Verteilung des Wärmeabflusses in diesem Abschnitt. Eine weitere Relation gestattet die Berechnung des notwendigen Wärmeflusses für die Aussenerwärmung, wie auch die Bestimmung der notwendigen Temperatur der Leitungswandung innerhalb des betreffenden Abschnittes.

Rev. Chim. **19**, nr. 7, 1968, p. 404
D.K. 532.542/.543

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU et C. BĂLĂIȚĂ

La synthèse et la stéréochimie des dicycloalcane dispiroxazolidines. 369

M. BOGDAN et D. GRIGORIU

Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures 378

C. BOTEZ

Le silicochromate de plomb utilisé comme pigment 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU et I. TOTH

L'étude de la répartition de l'indium dans les produits du fourneau (ISP) à l'aide du radioisotope $^{114\,m}$In 387

M. PECULEA

Etudes expérimentales sur la transmission de la chaleur dans une installation pilote de séparation isotopique..... 394

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN

Processus de transfert dans les gouttes pulsées I. L'influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes..... 397

V. V. JINESCU

Sur quelques aspects de l'écoulement anisotherme par des conduites et des canaux à section variable 404

C. DUMITRU

L'établissement des normatifs de temps et de personnel pour les outillages à l'aide des observations instantanées..... 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ et L. GILĂU

Contributions à l'étude de certains hétérocycles. XI. L'étude polarographique de quelques dérivés du 2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol 413

I. URAY et S. STOICOVICI

La détermination de l'uranium naturel de l'eau par le mesurage de l'activité.. 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU et B. TOMI

La détermination spectrochimique de certaines impuretés de l'alumine utilisée comme support des catalysateurs .. 416

GH. BALICA, V. PISCATI et S. SIMION

Nouvelles applications de la N-bromacétamide dans l'analyse organique. I. Une nouvelle methode rapide et précise pour le dosage de l'acide formique dans l'acide acétique de synthèse..... 419

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. STĂNESCU et M. KEUL:

La détermination spectrophotométrique en infra-rouge de l' -naphtol et de l' -naphtylcarbonate des mélanges en toluène.. 423

AL. BUTUCELEA:

Cuve en ultra-violet pour les basses températures 423

GH. GALAȚCHI et VL. FÎRȘIROTU:

Thermomètre de condensation à oxygène pour mesurer les températures comprises entre 77 et 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greef, Fl. Cocu et C. Bălăiță: **La synthèsee et la stérochimie des dicycloalcane dispiroxazolidines.**

En se basant sur les données obtenues des spectres IR. et RMN les auteurs ont constaté que par la condensation de certaines cyclohexazones avec la 1-hydroxycyclohexylméthylamine on obtient des dispiro-oxazolidines stables. La forme de singlet du signal du groupe $>CH-CH_3$ dans le spectre R.M.N. du 11-méthyle-17-oxa-14-aza-dispiro (5, 1, 5, 2) pentadécane est interprétée par la contribution des effets du deuxiéme ordre et l'existence d'une inversion rapide de l'anneau cyclohéxanique saturé contenant ce groupe. De l'étude comparative des spectres R.M.N. des dispiroxazolidines et des N-acétyle- dérivés correspondants il résulte que dans le cas du 9-méthyle-7-oxa-14-aza-dispiro- (5, 1, 5, 2) pentadécane, le groupe 9-méthyle est axial. Du fait de la compression stérique exercée par le groupement axial 9-méthyle, le groupement acétyle tourne autour de la liaison C-N en sortant du plan du cycle oxazolidinique. A cause de l'anisotropisme diamagnétique du groupe carbonyle, les protons méthyléniques du cycle oxazolidinique sont écrannés d'une manière inégale, leur équivalence magnétique disparaissant du même coup, ce qui fait aboutir à un spectre de type AB.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 369
C.D. 547.787.07.:541.61

M. Bogdan et D. Grigoriu: **Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures**

L'article présente les équations thermodynamiques qui définissent la variation de la sélectivité en fonction de la ration de solvant principal et secondaire et de la concentration des hydrocarbures alkylenaphtaléniques. Le système étudié était composé d'alpha-méthyle-naphtalène fraction de diisopropylenbenzène, de bioxyde de soufre et d'heptane. Les résultats obtenus et les équations déduites permettent de calculer, à partir d'un nombre relativement restreint de données expérimentales, la valeur de la sélectivité de la séparation, considérée dans les conditions d'extraction voulues.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 378
C.D. 536.7:66.061.5:547.21

C. Botez: **Le silicochromate de plomb utilisé comme pigment**

L'auteur expose les méthodes usuelles d'obtention du silicochromate de plomb en mentionnant les avantages de chaque methode. Il présente aussi les résultats obtenus au laboratoire en ce qui concerne les paramètres optimums et compare en même temps les propriétés du silicochromate de plomb à celles d'autres pigments anticorrosifs similaires.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 383
C.D. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, Fl. Staicu et I. Toth: **L'étude de la répartition de l'indium dans les produits du fourneau (ISP) à l'aide du radioisotope ^{114m}In**

L'article analyse le mode de comportement de l'indium à l'agglomération ISP et dans es produits du fourneau. Comme traceur, on a utilisé le radioisotope In^{114m} sous forme de In_2O_3, activé au réacteur nucléaire. Les expérimentations ont montré que la majorité de l'indium (75,9%) suit la fraction plomb-fourneau, d'où il est possible de la récupérer.
Ce travail fait suite aux études effectuées aux fourneaux à retortes horizontales.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 387
C.D. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Études expérimentales sur la transmission de la chaleur dans une installation pilote de séparation isotopique**
La totalité des paramètres caractéristiques du processus de transmission de la chaleur et du gradient de température en section transversale a été déterminée expérimentalement dans une colonne de séparation isotopique, séparation caracterisée par un processus complexe constitué par l'association d'une distillation et d'une réaction d'échange. Grâce au caractère du phénomène, il a été possible d'obtenir les données expérimentales directement dans une installation pilote, indépendamment des flux de chalreu introduits et extraits du contour de l'in installation.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 394
C.D. 621.039.3:66.045.1

R. Z. Tudose et Gh. Cristian: **Processus de transfert dans les gouttes pulsées. I. L'Influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes**

L'article présente en les interprétant les résultats des recherches sur l'influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes d'eau.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 397
C.D. 66.015.23/.24

V. V. Jinescu: **Sur quelques asoects de l'écoulement anisotherme par des conduites et des canaux à section variable**

L'article expose le cas général de l'écoulement d'un fluide. Il s'agit de l'écoulement anisotherme à travers une conduite ou un canal à section variable, avant une forme quelconque et la surface latérale mixte du point de vue thermique, lorsque le fluide se présente à l'entrée de la conduite à l'état granulaire ou de poudre et change de forme pendant le traiet en devenant fluide au sens propre du mot.
Sur la base d'une relation du temps de rétention, résultée des considérants thermiques et d'une autre relation obtenue à partir de considérations hydrodynamiques, l'auteur établit une relation à caractère général, permettant de calculer le flux de chaleur total nécessaire pour une section déterminée de la conduite. Celui-ci est fonction des conditions hydrodynamiques à l'admission dans la conduite, des éléments géometriques de la conduite, des propriétés physiques du fluide à l'entrée de celle-ci, des propriétés thermiques du fluide au niveau de la section qui fait l'obiet du calcul et de la distribution des flux de chaleur sur le périmètre de la section.
Une autre relation permet de calculer le flux de chaleur nécessaire au chauffage extérieur et d'établir ensuite la température nécessaire de la paroi de la conduite pour la section considérée.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 404
C.D. 532.542/.543

INHALT

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU und C. BĂLĂIȚĂ,
Synthese und Stereochemie der Dizykloalkan-Dispirooxasolidene 369

M. BOGDAN und D. GRIGORIU
Einige thermodynamischen Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei teilweise mischbaren Lösungsmitteln bei der Trennung verschiedener übereinstimmender Kohlenwasserstoffreihen 378

C. BOTEZ
Als Pigment verwendetes Bleisilikochromat..... 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU und I. TOTH
Untersuchung der Verteilung des Indiums in den Erzeugnissen des Hochofens (ISP) mit Hilfe des Radioisotops ^{114m} In 387

M. PECULEA
Experimentelle Studien der Wärmeübertragung an einer Versuchsanlage für Isotopentrennung 394

R. Z. TUDOSE und GH. CRISTIAN
Übertragungsprozesse in plusierenden Tropfen I, Einfluss der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Tropfen 397

V. V. JINESCU
Über einige Aspekte des nichtisothermen Durchflusses durch Rohrleitungen und Kanälen mit veränderlichem Querschnitt 404

C. DUMITRU
Festlegung der Zeit- und Personalnormative bei Anlagen durch Momentanbeobachtungen 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ und L. GILĂU,
Beiträge zum Studium einiger Heterozyklen, XI. Polarographische und chromatographische Studie einiger Derivate des 2-Anilin-5-Methyl-1, 3, 4-Thiadiazols 413

I. URAY und S. STOICOVICI
Bestimmung des natürlichen Urnas im Wasser durch Messung der Aktivität 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU und B. TOMI
Spektrochemische Bestimmung einiger Unreinheiten in der Tonerde, die als Katalysatorenträger dient 416

GH. BALICA, V. PISCAȚI und S. SIMION
Neue Anwendungen des N-Bromazetamins in der organischen Analyse. I. Ein neues und rasches Verfahren für die Bestimmung der Ameisensäure in der Synthese-Essigsäure 419

KURZREFERATE

G. STĂNESCU und M. KEUL
Spektrophotometrische Bestimmung in Infrarot des α-Naphtols und α-Naphtylkarbonats aus Toluengemischen 423

AL. BUTUCELEA
Ultraviolett-Gefäss für niedrige Temperaturen 423

GH. GALATCHI und VL. FÎRȘIROTU
Kondensationsthermometer mit Sauerstoff für das Messen der Temperaturen zwischen 77 und 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greff, Fl. Cocu und C. Bălăiță: **Synthese und Stereochemie der Dizykloalkan-Dispirooxasolidene.**

Auf Grund der im IR -und RMN-Spektrum erzielten Daten wurde festgestellt, dass durch die Kondensation einiger Zyklohexanole mit 1-Hydroxyzyklohexamilmethylamin, stabile Dispirooxasolidene gewonnen werden. Din Singulettform des Gruppenzeichens $>CH-CH_3$ im RMN-Spektrum des 11-Methyl 17-Oxa-14-Asa-Dispiro [5, 1, 5, 2] Pentadekans wird durch den Beitrag der Effekte zweiter Ordnung und dem Vorhandensein einer raschen Umkehrung des gesättigten Zyklohexanrings ausgewertet, der diese Gruppierung enthält Durch eine Vergleichsstudie der RMN-Spektren des Dispirooxasolidene und des entsprechenden N-Azethylderivate wird festgestellt, dass im Falle des 9-Methyl-7-Oxa-14-Aso-Dispiro [5, 1, 5, 2] Pentadekans, die 9-Methyl-Gruppierung axial verläuft. Infolge des von der axialen 9-Methylgruppierung ausgeübten sterischen Drucks, rundet sich die Azethylgruppierung um die C-N-Verbindung ab und verlässt die Ebene des Oxasolidzyklus. Durch die diamagnetische Anisontropie der Karbonylgruppierung sind die methylischen Protone im Oxasolidinzyklus in verschiedenem Masse abgeschirmt. Auf diese Weise schwindet ihre magnetische Äquivalenz und man erzielt ein Spektrum vom Typ AB.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968. p. 369
D.K. 547.787.07:541.61

M. Bogdan und D. Grigoriu: **Einige thermodynamischen Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei teilweise mischbaren Lösungsmitteln bei der Trennung verschiedener übereinstimmender Kohlenwaasserstoffreihen**

Der Aufsatz enthält eine Darlegung der thermodynamischen Gleichungen für die Veränderlichkeit der Selektivität im Verhältnis zur Menge des primären und sekundären Lösungsmittel sowie der Konzentration der alkylnaphtenischen Kohlenwasserstoffe. Das untersuchte System war aus Alphamethylnaphtalin, einer Diisoprophylbenzol-Fraktion Schwefeldioxyd und Heptan gebildet. Die erzielten Ergebnisse und die abgeleiteten Gleichungen ermöglichen es aus einer verhältnismässig geringen Anzahl von Versuchsdaten den Wert der Separationsselektivität unter den Bedingungen der gewünschten Extraktion zu berechnen.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 378
D.K. 536.7:66.661.5:547.21

C. Botez: **Als Pigment verwendetes Bleisilikochromat**

Es werden die üblichen Verfahren zur Gewinnung des Bleisilikochromats dargelegt und die Vorteile jedes der betreffenden Verfahren angeführt. Ferner werden die in der Laboratoriumsphase in bezug auf die Optimalparameter der Gewinnung erzielten Ergebnisse beschrieben und ein Vergleich zwischen den Eigenschaften des Bleisilikochromats und anderen ähnlichen korrosionsverhütenden Pigmenten aufigestellt.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 383
D.K. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, Fl. Staicu und I. Toth: **Untersuchung der Verteilung des Indiums in den Erzeugnissen des Hochofens (ISP) mit Hilfe des Radioisotops ^{114m} In**

Die Verfasser analysieren die Verhaltungsweise des Indiums bei der ISP — Sinterung und den Hochofenerzeugnissen. Als Leitisotop wurde ^{114m} In Form von In_2O_3 verwendet, das im Kernreaktor aktiviert wurde.
Die Versuche haben gezeigt, dass der Grossteil des Indiums (75,9%) der Fraktion Hochofenblei folgt, woraus es rückgewonnen werden kann. Der Aufsatz stellt eine Fortsetzung der Untersuchungen dar, die an Öfen mit Horizontalretorte durchgeführt wurden.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 387
D.K. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Experimentelle Studien der Wärmeübertragung an einer Versuchsanlage für Isotopentrennung**

An einer isotopischen Trennungskolonne, wo der Trennungsprozess einen komplexen Charakter aufweist wurde in experimenteller Weise die Gesamtheit der Parameter des Wärmeübertragungsprozesses und des, Temperaturgradients im Querschnitt bestimmt.
Dank der Besonderheit der Erscheinungen war es möglich die Versuchsdaten unmittelbar auf einer Versuchsanlage zu ermitteln.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 394
D.K. 621.039.3:66.045.1

R. Z. Tudose und Gh. Cristian: **Übertragungsprozesse in pulsierten Tropfen. I. Einflus der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Tropfen**

Der Aufsatz gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse und derenAuswertung in bezug auf den Einfluss der Pulsationsparameter auf das hydrodynamische Verhalten der Wassertropfen.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 397
D.K. 66.015.23/.24

V. V. Jinescu: **Über einige Aspekte des nichtisothermen Durchflusses durch Rohrleitungen und Kanälen mit veränderlichem Querschnitt**

Der Verfasser behandelt den allgemeinen Fall des Druchflusses eines Fluids und zwar den nichtisothermen Durchfluss durch eine Rohrleitung oder einem Kanal mit verschiedenartigen Durchmesser und beliebiger Form mit — vom thermischen Standpunkt — verschiedenen Seitenflächen, wenn beim Eingang der Leitung das Fluid körner-oder pulverförmig ist, jedoch während des Durchflusses sich in eine wahre Flüssigkeit verwandelt.
Auf Grund einer Relation der Rückhaltedauer, als Folge der thermischen Erwägungen und einer weiteren Relation auf Grund hydrodynamischer Erwägungen und einer weiteren Relation auf Grund hydrodynamischer Erwägungen wird eine allgemeine Relation abgeleitet, die eine Berechnung des gesamten, für einen gegebenen Querschnitt der Leitung notwendigen Wärmeflusses gestattet. Dies steht im Verhältnis zu den hydrodynamischen Bedingungen am Leitungseingang, den geometrischen Elementen der Leitung, den thermischen Eigenschaften des Fluids in den betreffenden Abschnitt und der Verteilung des Wärmeabflusses in diesem Abschnitt. Eine weitere Relation gestattet die Berechnung des notwendigen Wärmeflusses für die Aussenerwärmung, wie auch die Bestimmung der notwendigen Temperatur der Leitungswandung innerhalb des betreffenden Abschnittes.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 404
D.K. 532.542/.543

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, C. GREFF, FL. COCU et C. BĂLĂIȚĂ

La synthèse et la stéréochimie des dicycloalcane dispiroxazolidines. 369

M. BOGDAN et D. GRIGORIU

Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures 378

C. BOTEZ

Le silicochromate de plomb utilisé comme pigment 383

A. JOLONCOVSCHI, FL. STAICU et I. TOTH

L'étude de la répartition de l'indium dans les produits du fourneau (ISP) à l'aide du radioisotope $^{114\,m}$In 387

M. PECULEA

Etudes expérimentales sur la transmission de la chaleur dans une installation pilote de séparation isotopique..... 394

R. Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN

Processus de transfert dans les gouttes pulsées I. L'influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes..... 397

V. V. JINESCU

Sur quelques aspects de l'écoulement anisotherme par des conduites et des canaux à section variable 404

C. DUMITRU

L'établissement des normatifs de temps et de personnel pour les outillages à l'aide des observations instantanées..... 408

I. SIMITI, L. PROINOV, I. SCHWARTZ et L. GILĂU

Contributions à l'étude de certains hétérocycles. XI. L'étude polarographique de quelques dérivés du 2-anilino-5-methyl-1,3,4-thiadiazol 413

I. URAY et S. STOICOVICI

La détermination de l'uranium naturel de l'eau par le mesurage de l'activité.. 415

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU et B. TOMI

La détermination spectrochimique de certaines impuretés de l'alumine utilisée comme support des catalysateurs .. 416

GH. BALICA, V. PISCATI et S. SIMION

Nouvelles applications de la N-bromacétamide dans l'analyse organique. I. Une nouvelle methode rapide et précise pour le dosage de l'acide formique dans l'acide acétique de synthèse..... 419

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. STĂNESCU et M. KEUL:

La détermination spectrophotométrique en infra-rouge de l' -naphtol et de l' -naphtylcarbonate des mélanges en toluène.. 423

AL. BUTUCELEA:

Cuve en ultra-violet pour les basses températures 423

GH. GALAȚCHI et VL. FÎRȘIROTU:

Thermomètre de condensation à oxygène pour mesurer les températures comprises entre 77 et 91°K 424

N. Bărbulescu, C. Greef, Fl. Cocu et C. Bălăiță: **La synthèsee et la stérochimie des dicycloalcane dispiroxazolidines.**

En se basant sur les données obtenues des spectres IR. et RMN les auteurs ont constaté que par la condensation de certaines cyclohexazones avec la 1-hydroxycyclohexylméthylamine on obtient des dispiro-oxazolidines stables. La forme de singlet du signal du groupe $>CH-CH_3$ dans le spectre R.M.N. du 11-méthyle-17-oxa-14-aza-dispiro (5, 1, 5, 2) pentadécane est interprétée par la contribution des effets du deuxiéme ordre et l'existence d'une inversion rapide de l'anneau cyclohéxanique saturé contenant ce groupe. De l'étude comparative des spectres R.M.N. des dispiroxazolidines et des N-acétyle- dérivés correspondants il résulte que dans le cas du 9-méthyle-7-oxa-14-aza-dispiro- (5, 1, 5, 2) pentadécane, le groupe 9-méthyle est axial. Du fait de la compression stérique exercée par le groupement axial 9-méthyle, le groupement acétyle tourne autour de la liaison C-N en sortant du plan du cycle oxazolidinique. A cause de l'anisotropisme diamagnétique du groupe carbonyle, les protons méthyléniques du cycle oxazolidinique sont écrannés d'une manière inégale, leur équivalence magnétique disparaissant du même coup, ce qui fait aboutir à un spectre de type AB.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 369
C.D. 547.787.07.:541.61

M. Bogdan et D. Grigoriu: **Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures**

L'article présente les équations thermodynamiques qui définissent la variation de la sélectivité en fonction de la ration de solvant principal et secondaire et de la concentration des hydrocarbures alkylenaphtaléniques. Le système étudié était composé d'alpha-méthyle-naphtalène fraction de diisopropylenbenzène, de bioxyde de soufre et d'heptane. Les résultats obtenus et les équations déduites permettent de calculer, à partir d'un nombre relativement restreint de données expérimentales, la valeur de la sélectivité de la séparation, considérée dans les conditions d'extraction voulues.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 378
C.D. 536.7:66.061.5:547.21

C. Botez: **Le silicochromate de plomb utilisé comme pigment**

L'auteur expose les méthodes usuelles d'obtention du silicochromate de plomb en mentionnant les avantages de chaque methode. Il présente aussi les résultats obtenus au laboratoire en ce qui concerne les paramètres optimums et compare en même temps les propriétés du silicochromate de plomb à celles d'autres pigments anticorrosifs similaires.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 383
C.D. 667.622.115.1

A. Joloncovschi, Fl. Staicu et I. Toth: **L'étude de la répartition de l'indium dans les produits du fourneau (ISP) à l'aide du radioisotope ^{114m}In**

L'article analyse le mode de comportement de l'indium à l'agglomération ISP et dans es produits du fourneau. Comme traceur, on a utilisé le radioisotope In^{114m} sous forme de In_2O_3, activé au réacteur nucléaire. Les expérimentations ont montré que la majorité de l'indium (75,9%) suit la fraction plomb-fourneau, d'où il est possible de la récupérer.
Ce travail fait suite aux études effectuées aux fourneaux à retortes horizontales.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 387
C.D. 621.039.8:669.872

M. Peculea: **Études expérimentales sur la transmission de la chaleur dans une installation pilote de séparation isotopique**

La totalité des paramètres caractéristiques du processus de transmission de la chaleur et du gradient de température en section transversale a été déterminée expérimentalement dans une colonne de séparation isotopique, séparation caracterisée par un processus complexe constitué par l'association d'une distillation et d'une réaction d'échange. Grâce au caractère du phénomène, il a été possible d'obtenir les données expérimentales directement dans une installation pilote, indépendamment des flux de chalreu introduits et extraits du contour de l'in installation.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 394
C.D. 621.039.3:66.045.1

R. Z. Tudose et Gh. Cristian: **Processus de transfert dans les gouttes pulsées. I. L'Influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes**

L'article présente en les interprétant les résultats des recherches sur l'influence des paramètres de la pulsation sur le comportement hydrodynamique des gouttes d'eau.

Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 397
C.D. 66.015.23/.24

V. V. Iinescu: **Sur quelques aspects de l'écoulement anisotherme par des conduites et des canaux à section variable**

L'article expose le cas général de l'écoulement d'un fluide. Il s'agit de l'écoulement anisotherme à travers une conduite ou un canal à section variable, avant une forme quelconque et la surface latérale mixte du point de vue thermique, lorsque le fluide se présente à l'entrée de la conduite à l'état granulaire ou de poudre et change de forme pendant le traiet en devenant fluide au sens propre du mot.
Sur la base d'une relation du temps de rétention, résultée des considérants thermiques et d'une autre relation obtenue à partir de considérations hydrodynamiques, l'auteur établit une relation à caractère général, permettant de calculer le flux de chaleur total nécessaire pour une section déterminée de la conduite. Celui-ci est fonction des conditions hydrodynamiques à l'admission dans la conduite, des éléments géometriques de la conduite, des propriétés physiques du fluide à l'entrée de celle-ci, des propriétés thermiques du fluide au niveau de la section qui fait l'objet du calcul et de la distribution des flux de chaleur sur le périmètre de la section.
Une autre relation permet de calculer le flux de chaleur nécessaire au chauffage extérieur et d'établir ensuite la température nécessaire de la paroi de la conduite pour la section considérée.

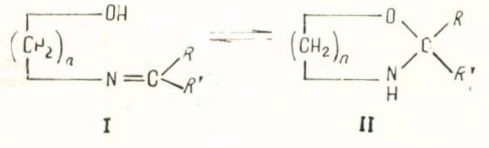
Rev. Chim. 19, nr. 7, 1968, p. 404
C.D. 532.542/.543

N. Bărbulescu, C. Greff, Fl. Cocu şi C. Bălăiţă

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

SINTEZA ŞI STEREOCHIMIA DICICLOALCAN-DISPIROOXAZOLIDINELOR

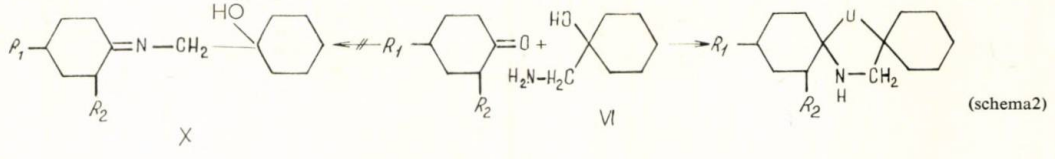
Prin reacţia de condensare a β- şi γ-aminoalcoolilor cu aldehidele şi cetonele se pot obţine atît compuşi heterociclici (oxazolidinici şi, respectiv, oxazinici), cît şi baze Schiff cu catenă deschisă, sau amestecuri ale acestora într-un echilibru tautomer mobil. Cercetările efectuate pînă în prezent au arătat că aldehidele şi cetonele alifatice formează predominant sau exclusiv structuri heterociclice [1—4], în timp ce aldehidele şi cetonele aromatice sau α, β-nesaturate formează de preferinţă baze Schiff. De obicei, cele două structuri coexistă într-un echilibru tautomer (schema 1), care a fost pus în evidenţă prin spectrele R.M.N. şi I.R. [1, 2]:



I II

(schema 1)

Prin condensarea ciclohexanonei (III) şi metilciclohexanonelor (IV şi V) cu 1-hidroxiciclohexilmetilamina (VI) se obţin cu multă uşurinţă compuşii dispirooxazolidinici corespunzători (VII—IX) [5, 6]:



X VI

III: $R_1 = R_2 = H$
IV: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
V: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

VII: $R_1 = R_2 = H$
VIII: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
IX: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

(schema2)

În spectrele I.R. ale produşilor de reacţie (fig. 1*a*,*b*) nu se observă absorbţia caracteristică grupării $\diagup C = N -$ şi nici cea caracteristică grupării — OH, care apar de obicei la bazele Schiff cu structură similară [1, 2]. Prin urmare, prezenţa structurilor de bază Schiff (*X*) în produsul de reacţie este exclusă. În schimb, se observă o bandă de absorbţie la 3 280—3 220 cm^{-1} (NH asociat). În domeniul 1 160—1 030 cm^{-1} apar benzi intense, atribuite de unii autori [2, 7—9] structurii oxazolidinice, iar în domeniul 900—800 cm^{-1} se observă 2—4 benzi intense, caracteristice după alţi autori [10, 11] ciclului oxazolidinic.

Structura dispirooxazolidinică a compuşilor (VII—IX) este confirmată şi prin spectrele lor R.M.N. Astfel, la $\delta = 1{,}90$—$1{,}92$ p.p.m. apare un singlet ascuţit, care corespunde unui singur proton (fig. 2). Poziţia acestui semnal variază cu schimbarea solventului ($\delta_{CCl_4} = 1{,}90$ p.p.m. faţă de $\delta_{CHCl_3} = 2{,}35$ p.p.m.) [6], această comportare fiind caracteristică protonilor aminici sau oxidrilici. Absenţa absorbţiei caracteristice pentru gruparea OH în spectrul I.R., precum şi existenţa benzii de absorbţie de la 3 280—3 220 cm^{-1} constituie dovezi certe că semnalul de la $\delta = 1{,}90$—$1{,}92$ p.p.m. observat în spectrele R.M.N. ale compuşilor VII—IX aparţine protonului NH din ciclul oxazolidinic. Justeţea acestei atribuiri este confirmată şi de dispariţia semnalului menţionat (NH) prin N-acilare (fig. 3*a*, 3*b*, 3*c*). Valoarea deplasării chimice ($\delta = 2{,}78$—$2{,}79$ p.p.m.) a protonilor grupării metilenice legate de atomul de azot concordă bine cu valoarea cunoscută ($\delta = 2{,}70$ p.p.m.) pentru protonii din aminele ciclice secundare [12]. Aceasta constituie încă o dovadă asupra formării ciclului oxazolidinic în reacţia de condensare a ciclohexanonelor (III—V) cu aminoalcoolul (VI).

Într-o lucrare anterioară [6] s-a arătat că dispirooxazolidinele VII şi VIII prin tratarea cu HCl gazos uscat în mediu de eter anhidru formează clorhidraţi sub forma unor cristale aciculare cu puncte de topire nete.

De asemenea s-au obţinut cu randamente practic cantitative picraţii cu puncte de topire nete [6]. Încercările repetate de a obţine pe aceleaşi căi clorhidratul şi picratul dispirooxazolidinei IX au dus la constatarea că, în acest caz, are loc ruperea ciclului oxazolidinic. Această comportare concordă, de altfel, cu observaţiile altor autori, care au constatat că atît oxazolidina simplă [4], cît şi derivaţii săi substituiţi [2] sînt foarte sensibili la acţiunea acizilor. Prin tratare cu acid clorhidric uscat [4], cu acid picric sau picrolonic [2] rezultă în final clorhidraţii, picraţii sau picrolonaţii aminoalcoolilor folosiţi la închiderea ciclului oxazolidinic.

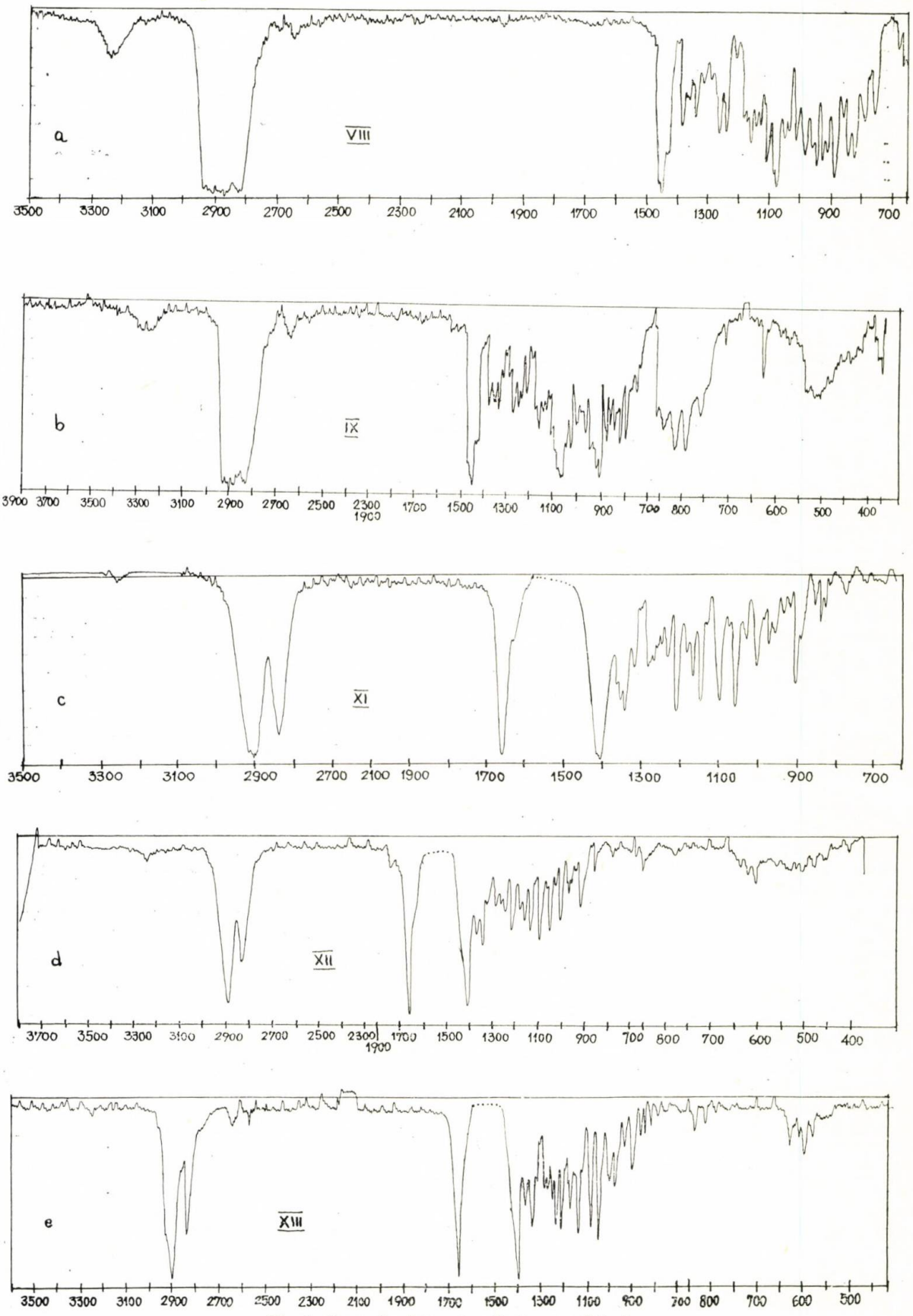


Fig. 1. Spectrele I.R. ale dispirooxazolidinelor:

a — 11-metil-7-oxa-14-aza-dispiro [5,1,5, 2] pentadecanul (VIII); *b* — 9-metil-7-oxa-14-aza-dispiro [5,1,5,2] pentadecanul (IX) sub formă de film lichid; *c*, *d*, *e* — spectrele N-acetilderivaților XI, XII și, respectiv, XIII în soluție de CS_2 și CCl_4.

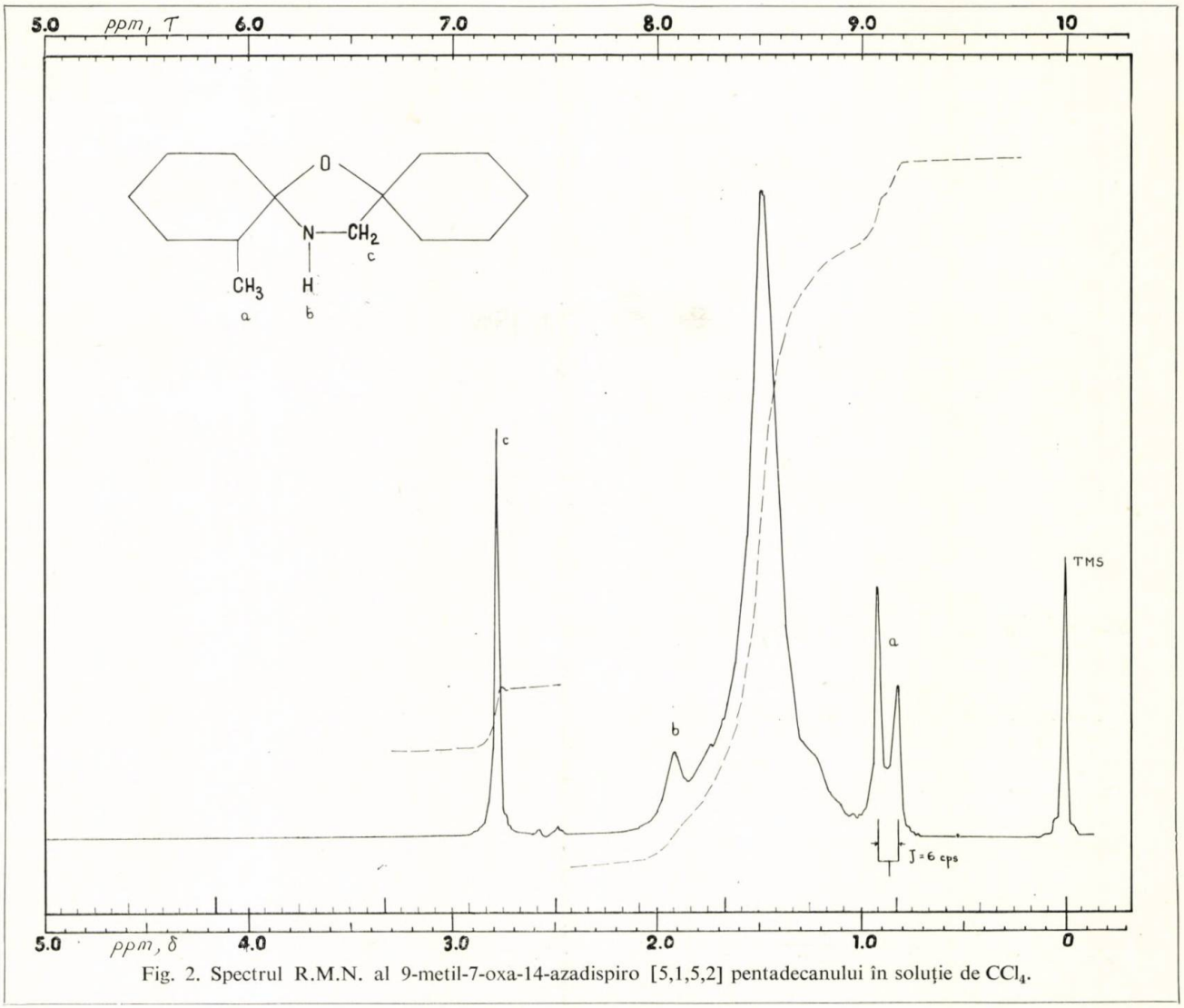
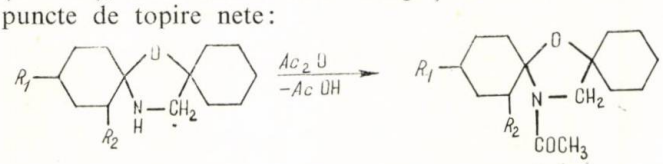


Fig. 2. Spectrul R.M.N. al 9-metil-7-oxa-14-azadispiro [5,1,5,2] pentadecanului în soluție de CCl_4.

Prin tratarea cu clorură de acetil în prezența sau în absența piridinei [4] se obțin N-acetilderivații, cu randamente nesatisfăcătoare, avînd loc în principal ruperea ciclului. O comportare similară au și benzoxazinele [1]. Prin tratare cu cetenă în mediu de toluen s-au obținut N-acetiloxazolidinele, cu randamente de 60—80% [13].

Dispirooxazolidinele (VIII—IX) prin refluxare cu anhidridă acetică timp de 2 h formează, cu randamente de peste 80%, N-acetilderivații corespunzători (X—XII), sub forma unor compuși cristalini cu puncte de topire nete:



(schema 3)

XI: $R_1 = R_2 = H$
XII: $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$
XIII: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

La trecerea de la dispirooxazolidine (VII—IX) la N-acetilderivații lor apare în spectrul I.R. (fig. 1, *c*, *d*,*e*) o bandă de absorbție intensă, la 1 660—1 655 cm^{-1}, caracteristică vibrației de valență a legăturii $\rangle C=O$ [14], și dispare banda de la 3 280—3 220 cm^{-1} (NH asociat), dovedind obținerea structurii de amidă terțiară. Benzile intense de absorbție din domeniul 900—800 cm^{-1} ale dispirooxazolidinelor (VII—IX), caracteristice după H a b e r m e h l [10] structurii oxazolidinice, scad foarte mult în intensitate la *N*-acetilderivați (XI — XIII), în schimb benzile din domeniul 1 160—1 030 cm^{-1}, folosite de alți autori [2, 7—9] pentru caracterizarea ciclului oxazolidinic, apar mult mai clar.

În spectrele R.M.N. ale compușilor (XI și XII) (fig. 3, *a* și *b*), semnalul protonilor grupării metilenice din ciclul oxazolidinic este deplasat spre cîmp mai slab cu 0,6 p.p.m. față de dispirooxazolidinele corespunzătoare (VII, VIII), ceea ce concordă cu efectul general observat al N-acilării asupra protonilor grupărilor metilenice legate de azot [12].

Comparînd spectrele R.M.N. ale dispirooxazolidinelor VII—IX și ale N-acetilderivaților corespunzători XI—XIII, se obțin indicații importante asupra structurii acestor compuși.

Este interesant faptul că spectrul grupării $\rangle CH—CH_3$ în dispirooxazolidina VIII se prezintă sub formă de singlet, deși ar fi trebuit ca semnalul acestei grupări să fie scindat în dublet datorită cuplării cu protonul terțiar de la atomul de carbon vecin.

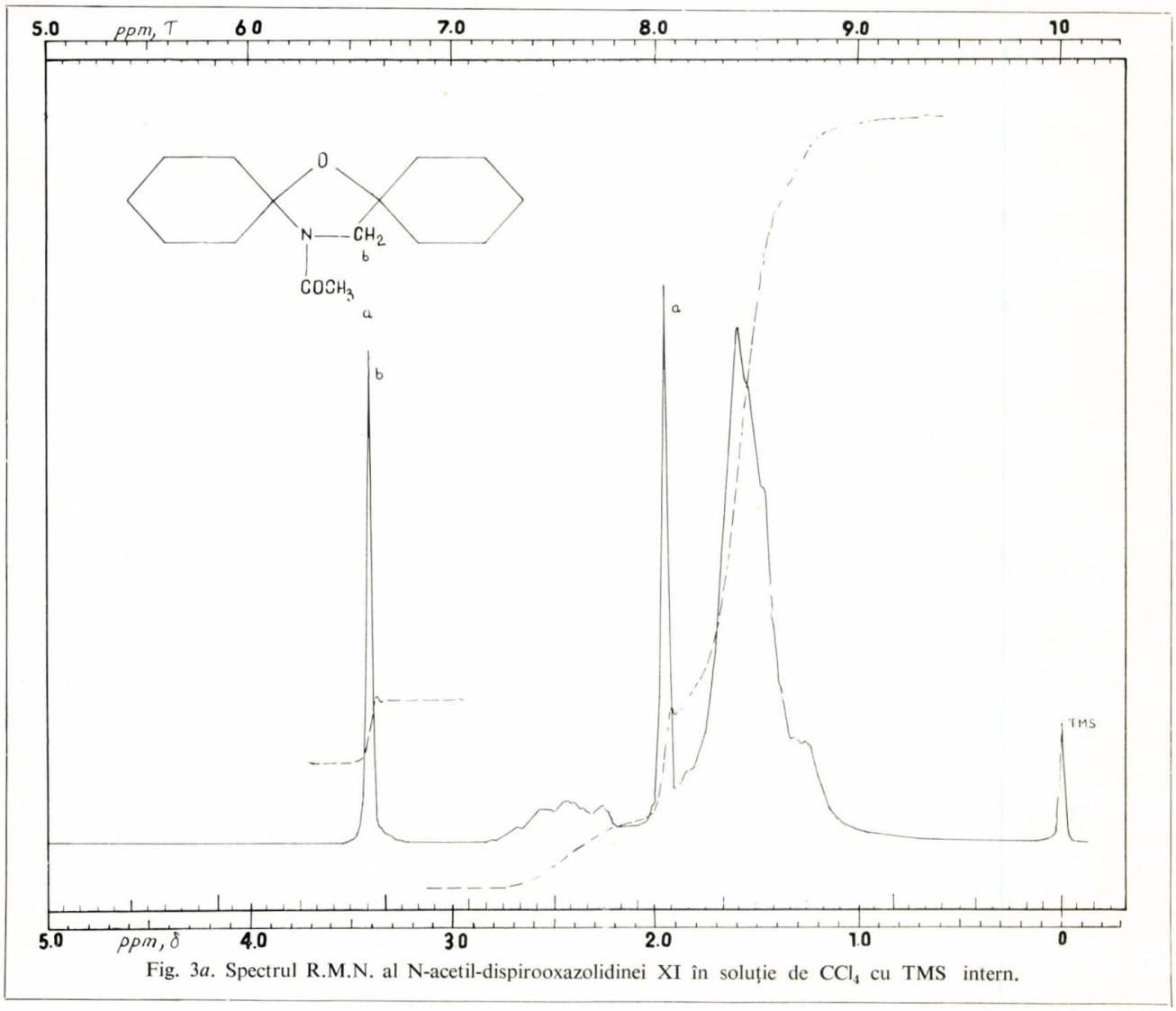
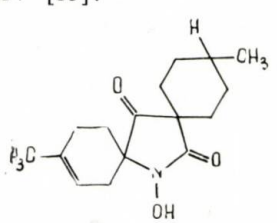


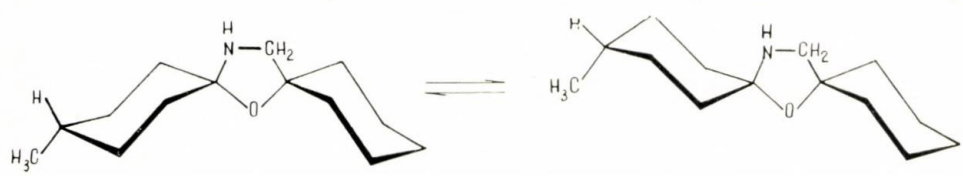
Fig. 3*a*. Spectrul R.M.N. al N-acetil-dispirooxazolidinei XI în soluție de CCl_4 cu TMS intern.

Un fenomen similar a fost observat și în spectrul compusului XIV [15]:



XIV

Studiind efectul cuplării de spin indirecte asupra spectrului grupării metil, A n e t [16] ajunge la concluzia că în analiza cuplării de spin în sistemele saturate conținînd gruparea $\diagdown CH - CH_3$ trebuie luați în considerare și protonii cuplați puternic cu protonul terțiar, care au deplasarea chimică foarte apropiată de a acestuia. Ca urmare a acestor efecte de ordinul al doilea [17] apare o denaturare a dubletului metilului, care se manifestă prin apariția de linii suplimentare între liniile sale normale. În cazul compusului XIV s-a explicat obținerea singletului larg pentru metilul secundar legat de inelul ciclohexanic saturat, prin aceea că constanta de cuplaj dintre protonul terțiar adiacent și cei patru protoni metilenici vecini este comparabilă cu diferența de deplasare chimică dintre aceștia și protonul terțiar [16]. Totuși, în alte sisteme, cum ar fi 4-metilciclohexanona, în care aceste efecte de ordinul al doilea sînt întrutotul similare, apare clar structura de dublet (denaturat) [6, 18]. Probabil că o pondere importantă asupra denaturării dubletului metilului secundar în compusul VI, pînă la obținerea unui singlet larg, are și echilibrul conformațional (schema 4), care permite inversia rapidă a ciclului grație flexibilității deosebite a acestei părți a moleculei:



(schema 4

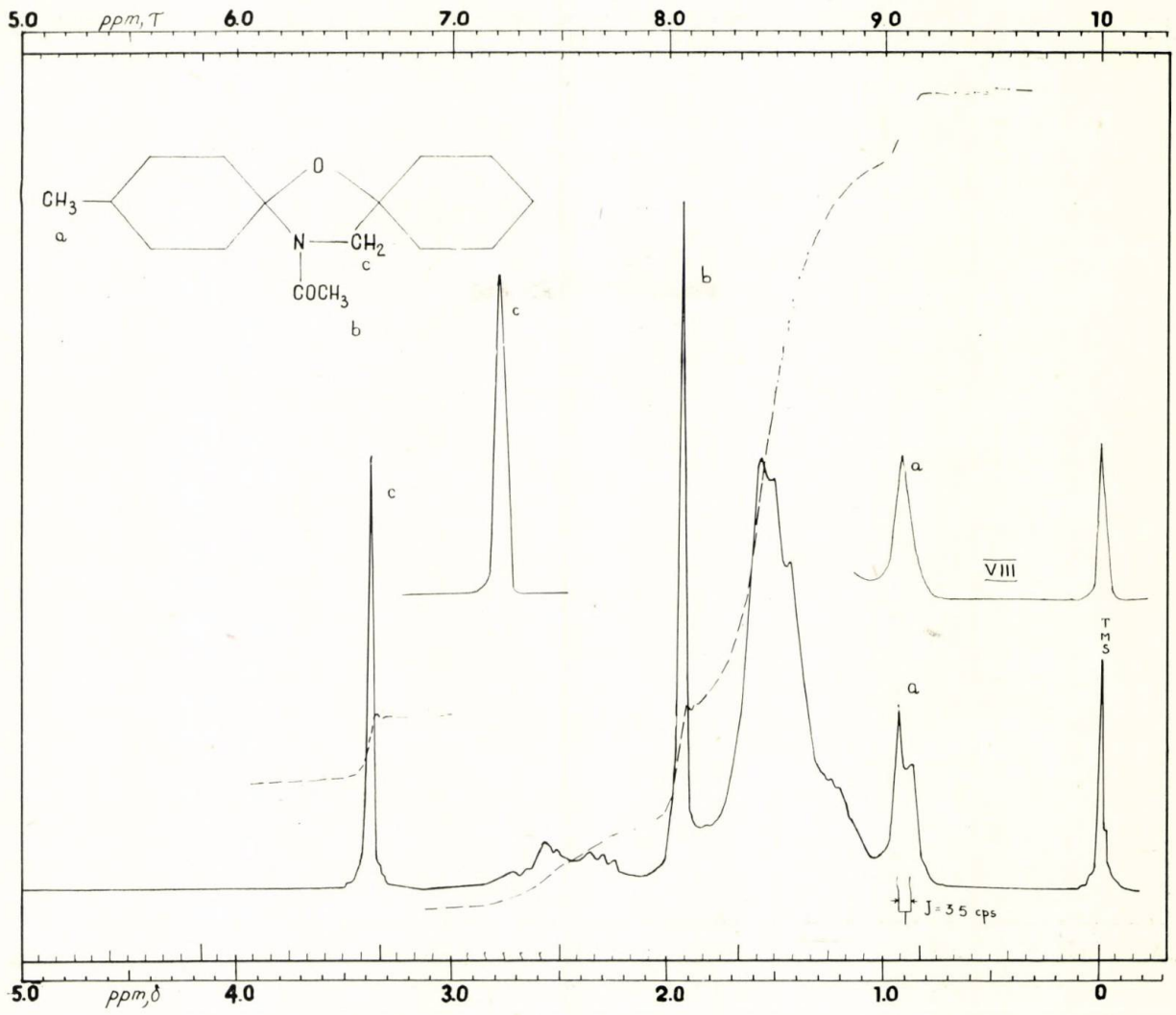


Fig. 3 *b*. Spectrul R.M.N. al N-acetil-dispirooxazolidinei XII în soluție de CCl_4 cu TMS intern.

De altfel, această inversie rapidă datorită flexibilității ciclului a fost pusă în evidență atît în cazul ciclohexanului [19, 20], cît și al derivaților săi substituiți [21, 22]. Faptul că în spectrul R.M.N. al N-acetilderivatului XII (fig. 3*b*) reapare structura de dublet a grupării metil secundar din poziția 11 dovedește că introducerea grupării N-acetil face ca molecula să devină mai rigidă, astfel încît echilibrul conformațional (4) este blocat. Denaturarea dubletului acestei grupări metil care se observă în spectrul R.M.N. este rezultatul efectelor de ordinul al doilea.

Forma de singlet a semnalului grupării metil din poziția 11 a dispiranului VIII se explică prin suprapunerea efectelor de ordinul al doilea și inversiei rapide a ciclului conform echilibrului (4). Datorită interacțiunii sterice puternice cu substituenții vecini ai metilului din poziția 9, în cazul dispiranului IX, inversia ciclului de care este legată această grupare nu mai este posibilă, astfel că în spectrul R.M.N. semnalul său apare scindat în dublet. Denaturarea acestui dublet se datorește intervenției efectelor de ordinul al doilea asupra cuplării protonului terțiar de la C_2 cu protonii metilenici vecini. Spectrul protonilor metilenici din ciclul oxazolidinic al dispiranilor (VII —IX) se prezintă sub forma unui singlet la $\delta = 2{,}79$ p.p.m. După cum se observă din figurile 3, *a* și *b*, în N-acetilderivații XI și XII se păstrează forma de singlet a semnalului acestei grupări, în timp ce la N-acetilderivatul XIII fig. 3 *c* se constată o scindare a semnalului într-un cuartet de tip *AB*. Rezultă că în acest caz dispare echivalența magnetică a celor doi protoni metilenici din ciclul oxazolidinic și apare un cuplaj geminal, care se traduce prin obținerea unui spectru de tip *AB* ($J_{gem} = 9$ *cps* și $\delta_{AB} = 0{,}25$ p.p.m.).

Pentru a explica această comportare este necesar să se ia în considerare structura generală a dispirooxazolidinelor studiate. Admițînd că ciclul oxazolidinic are structură plană, în cazul dispirooxazolidinei VII studiate, planul ciclului oxazolidinic, fiind perpendicular pe planurile celor două inele ciclohexanice datorită structurii spiranice, va constitui de fapt un plan de simetrie al întregii molecule. De asemenea, la dispiranul IX simetria întregii molecule în raport cu planul ciclului oxazolidinic se păstrează indiferent dacă gruparea metil din poziția 11 este axială sau ecuatorială, deoarece ea se află chiar în planul de

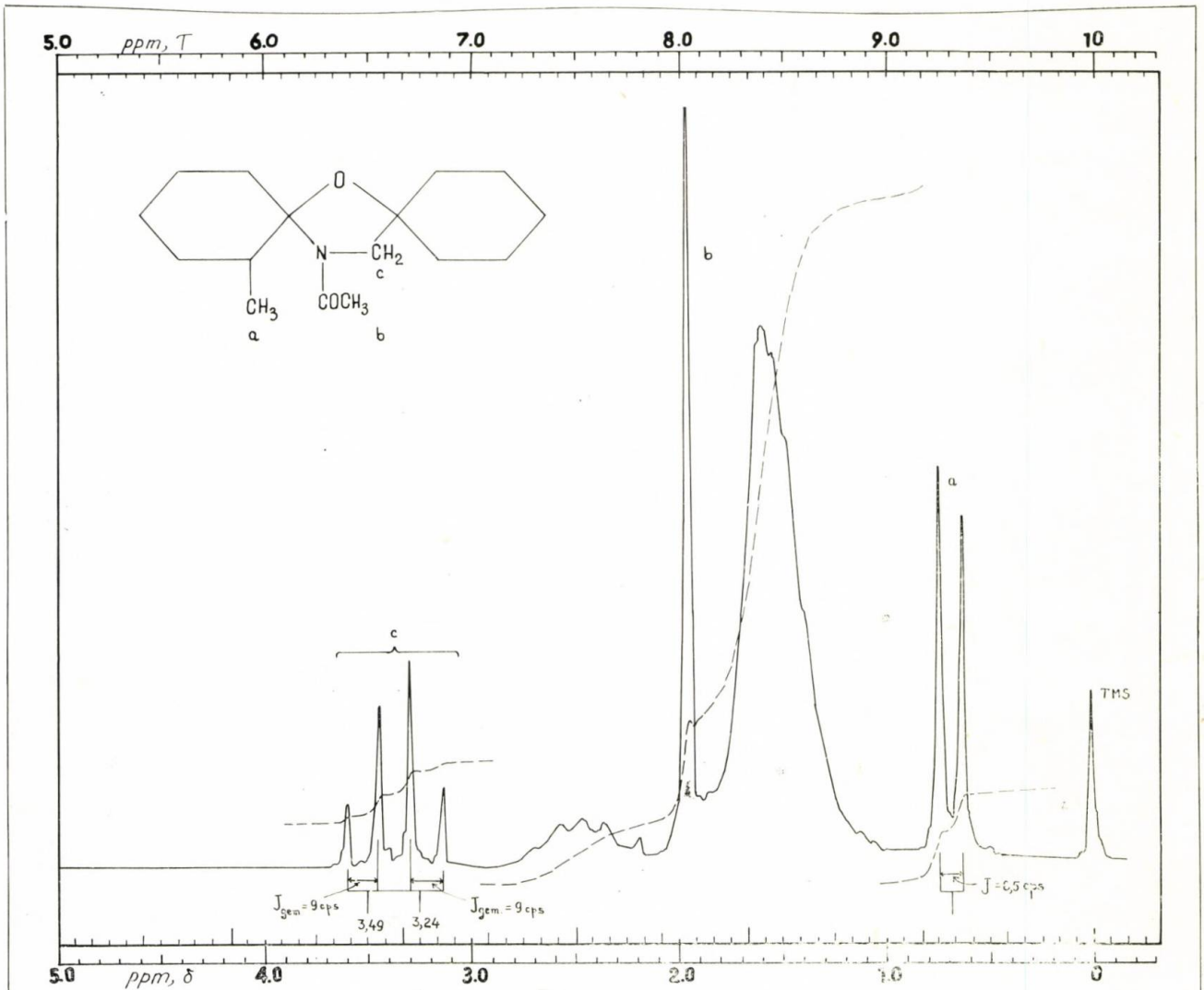
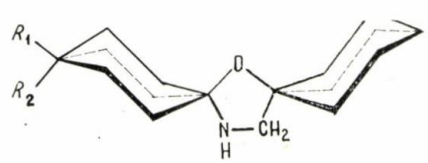


Fig. 3 *c*. Spectrul R.M.N. al N-acetil-dispirooxazolidinei XIII în soluție de CCl_4 cu TMS intern.

simetrie al moleculei, așa cum se poate observa în figura 4, *a*.



VII: $R_1 = R_2 = H$

VIII: $\begin{cases} R_1 = H;\ R_2 = CH_3 \\ R_1 = CH_3;\ R_2 = H \end{cases}$

Fig. 4. Simetria moleculei 7-oxa-14-aza-dispiro [5,1, 5,2] pentadecanilor substituiți în poziția 11. Linia întreruptă reprezintă intersecția planului de simetrie (*P*) determinat de ciclul oxazolidinic cu planurile inelelor ciclohexanice.

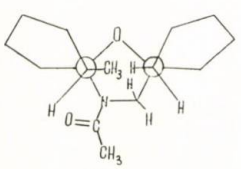
Rotația liberă în jurul legăturii C — N în amide este împiedicată datorită caracterului său parțial de dublă legătură, care apare în urma conjugării electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai grupării carbonil. Ca urmare, în N-acetilderivații XI și XII ai dispiranilor VII și VIII, gruparea acetil va fi coplanară cu ciclul oxazolidinic, deci va fi conținută chiar în planul de simetrie al moleculei. În consecință, gruparea acetil va avea aceeași influență asupra celor doi protoni ai grupării metilenice legate de azot, dispuși simetric față de planul ciclului oxazolidinic, astfel încît prin N-acetilare se păstrează echivalența lor magnetică și se obține în spectrul R.M.N. un singur semnal ascuțit la $\delta = 3{,}41$ și, respectiv, 3,79 p.p.m.

Spre deosebire de aceștia, în cazul dispirooxazolidinei IX, gruparea metil din poziția 9 induce o asimetrie a întregii molecule. Influența acestei grupări metilice este totuși prea mică pentru a modifica echivalența magnetică a protonilor metilenici din ciclul oxazolidinic, obținîndu-se și în acest caz un singur semnal în spectrul R.M.N.

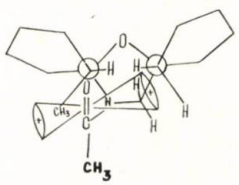
Pentru a explica efectul N-acetilării asupra spectrului R.M.N. al dispirooxazolidinei IX, este necesar să se ia în considerație conformația pe care o adoptă gruparea 9-metil. Dacă această grupare s-ar găsi în conformația ecuatorială, datorită structurii spiranice la atomul de carbon vecin, ea ar fi plasată deasupra sau dedesubtul ciclului oxazolidinic. Distanța dintre gruparea N-acetil și gruparea 9-metil fiind în acest

caz prea mare pentru a apare repulsii de natură sterică între ele, coplaneitatea grupării N-acetil cu ciclul oxazolidinic nu va fi afectată. În consecință, echivalența magnetică a protonilor metilenici din ciclul oxazolidinic se va păstra și ar trebui ca acești protoni să dea naștere unui singlet. De asemenea, deplasarea chimică a grupării 9-CH_3 (e) nu ar trebui să sufere o modificare importantă la trecerea de la dispirooxazolidina IX la N-acetilderivatul său XIII *a*, deoarece ar fi situată în afara conurilor de ecranare ale grupării carbonil. Comparînd spectrele R.M.N. ale compușilor IX și XIII se constată totuși că N-acetilarea provoacă o ecranare puternică a grupării 9-metil și scindarea singletului protonilor metilenici din ciclul oxazolidinic într-un cuartet de tip *AB*, ceea ce exclude conformația ecuatorială a grupării 9-metil.

În conformerul care conține gruparea 9-metil axială, legătura $\rangle CH - CH_3$ este situată într-un plan (*P'*), paralel cu planul (*P*), determinat de ciclul oxazolidinic. Prin urmare, în N-acetilderivatul XII, păstrînd coplanaritatea grupării acetil cu ciclul oxazolidinic, această grupare ar fi situată în planul (*P*) foarte aproape de gruparea $\rangle CH - CH_3$ din planul paralel (*P'*). Datorită apropierii prea mari, între cele două grupări apar forțe de repulsie de nelegătură puternice, care provoacă rotirea grupării acetil în jurul legăturii C — N, astfel încît dispare coplaneitatea acestei legături cu ciclul oxazolidinic. În urma rotirii, planul grupării acetil devine perpendicular pe planul ciclului oxazolidinic. Protonul grupării metilenice din ciclul oxazolidinic, situat de aceeași parte a planului acestui ciclu cu gruparea carbonil, va suferi o ecranare puternică datorită anizotropiei diamagnetice a acestei grupări [23—25], iar celălalt proton metilenic va fi ușor dezecranat. Deci, dispărînd echivalența magnetică a acestor protoni metilenici, ei vor da naștere unui spectru de tip *AB*, așa cum se observă în figura 3*c*.

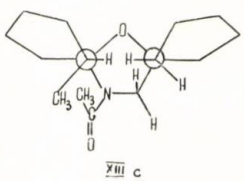


XIII a



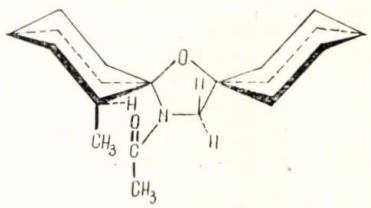
XIII b

Rotirea grupării acetil în jurul legăturii C — N se poate face astfel încît gruparea carbonil să fie situată de aceeași parte a planului determinat de ciclul oxazolidinic ca și gruparea 9-metil, (XIII, b) sau de cealaltă parte a acestui plan (XIII, *c*). Ecranarea



XIII c

deosebit de puternică a grupării 9-metil constatată în spectrul acetilderivatului XIII ($\delta = 0{,}68$ p.p.m. față de $\delta = 0{,}87$ în dispiranul IX) demonstrează că această grupare este plasată chiar în conul de ecranare al grupării carbonil. Pentru aceasta este necesar ca gruparea carbonil și gruparea 9-metil axială să fie situate de aceeași parte a planului (*P*). Atomul de oxigen fiind mai puțin voluminos decît gruparea metil, repulsia sterică dintre gruparea 9-metil și oxigenul carbonilic este mai mică decît cea dintre gruparea 9-metil și metilul grupării acetil. Deci din punct de vedere steric rotirea grupării acetil în jurul legăturii C — N va avea loc astfel încît grupările carbonil și 9-metil să fie situate de aceeași parte a planului determinat de ciclul oxazolidinic (XIII *b*, *d*).

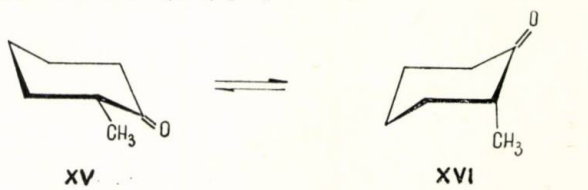


XIII d

Datorită ecranării puternice a grupării 9-metil produse de gruparea carbonil diferența de deplasare chimică între protonii metilici și protonul terțiar adiacent crește mult și dubletul grupării 9-metil devine practic simetric, indicînd o contribuție mult mai mică a efectelor de ordinul al doilea comparativ cu dispirooxazolidina neacetilată (IX).

Fiind stabilită astfel conformația axială a grupării 9-metil în dispirooxazolidina IX și N-acetilderivatul său (XIII, *b*, *c*), se pot face unele aprecieri asupra stereochimiei reacției de obținere a dispirooxazolidinelor.

Lucrările de analiză conformațională au stabilit că energia de inversie a ciclului în cazul 2-metilciclohexanonei este de circa 2,16—2,18 kcal/mol [26, 27] adică mai mare chiar decît în metilciclohexan. Din această cauză echilibrul conformațional (5) este deplasat mult spre conformerul cu gruparea metil ecuatorială (XV) [28]:

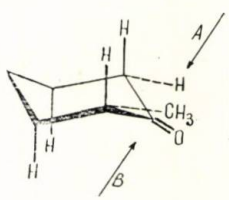


XV XVI

(schema 5)

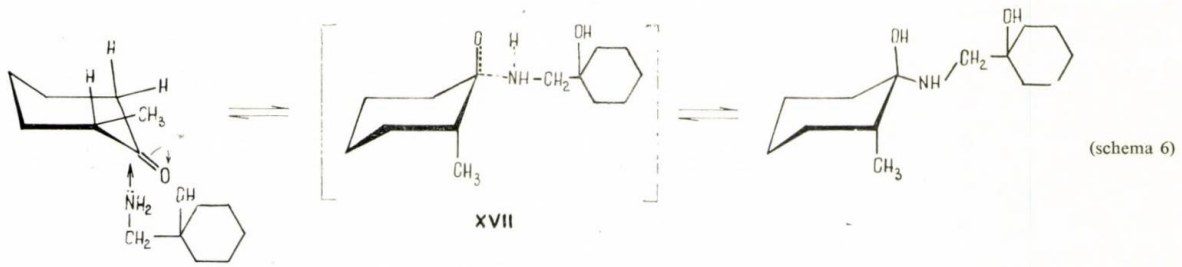
Procentul de conformer cu metil axial (XVI) s-a evaluat la circa 5—7% [29].

Atacul agentului nucleofil voluminos VI asupra conformerului ecuatorial al 2-metilciclohexanonei are loc perpendicular pe planul grupării carbonil, pe partea cea mai puțin ocupată a spațiului, astfel încît, în starea de tranziție, repulsiile de nelegătură în



apropierea centrului de reacție să fie minime. Accesul reactivului nucleofil voluminos după direcția *A* întîmpină forțe de repulsie din partea atomilor de hidrogen

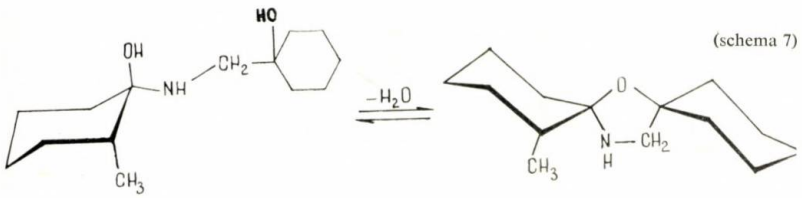
axiali din pozițiile 2 și 6, cît și din partea metilului ecuatorial din poziția 2. Atacul agentului nucleofil după direcția *B* este deci favorizat, interacțiile sale sterice cu atomii de hidrogen din pozițiile 3 și 5 fiind mai slabe. Se admite că în primul stadiu al reacției are loc atacul nucleofil al 1-hidroxiciclohexilmetilaminei (VI), prin dubletul neparticipant al atomului de azot aminic asupra atomului de carbon al funcțiunii carbonil. Concomitent, au loc desprinderea unuia dintre atomii de hidrogen legați de azot și fixarea sa la oxigenul carbonilic [30]. O dată cu fixarea agentului nucleofil VI la gruparea carbonil are loc și inversia ciclului:



(schema 6)

Rezultatul adiției nucleofile a aminoalcoolului VI la gruparea carbonil a 2-metilciclohexanonei trecînd prin starea de tranziție XVII este fixarea ecuatorială a agentului nucleofil și trecerea grupării 2-metil în conformația axială.

Echilibrul (6) este deplasat spre dreapta prin eliminarea intramoleculară a unei molecule de apă și formarea ciclului oxazolidinic în cel de al doilea stadiu al reacției:



(schema 7)

Insolubilitatea apei în mediul de reacție asigură deplasarea echilibrului spre formarea dispirooxazolidinei. Această deplasare a echilibrului este favorizată și mai mult de îndepărtarea azeotropă a apei din mediul de reacție, randamentul crescînd de la 60 la 73%.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2-*Metilciclohexanona* a fost obținută prin oxidarea 2-metilciclohexanolului cu bicromat de sodiu și acid sulfuric, după metoda dată de B r o w n și G a r g [31]. Din 274 g (2,40 moli) de 2-metilciclohexanol dizolvate într-un litru de eter etilic, prin tratare cu o soluție de 230 g (0,8 moli) de bicromat de sodiu și 185 ml de H_2SO_4 96% în 1 000 ml de apă s-au obținut 230 g (Rd. = 85,6%) de 2-metilciclohexanonă, cu t. f. = 165°C și n_D^{20} = 1,4490 (t. f. = 65°/23 mm, n_D^{20} = 1,4490 [31])

1-*Hidroxiciclohexil-metilamina* a fost obținută prin hidrogenarea catalitică a 1-hidroxiciclohexilnitrometanului [32].

Sinteza 9-metil-7-aza-dispiro [5,1,5,2] pentadecanului

M e t o d a A

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 8 g (0,071 moli) de 2-metilciclohexanonă și 9,2 g (0,071 moli) de 1-hidroxiciclohexilmetilamină, apoi se încălzește amestecul de reacție pe baie de apă timp de o oră, cu agitare ocazională. Pe măsură ce reacția progresează are loc separarea apei rezultate din reacție sub formă de picături. După răcire se extrage amestecul de reacție cu 3 × 20 ml de eter etilic. Straturile eterice reunite se usucă pe Na_2SO_4 anhidru, se îndepărtează eterul prin distilare și reziduul se fracționează în vid. Rezultă 9 g (Rd. 60%) dispiran IX cu t.f. 144°C/3 mm; n_D^{20} = 1,4936, N calculat = 6,27%; N găsit = 6,26%.

M e t o d a B

Într-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 19,2 g (0,17 moli) de 2-metilciclohexanonă și 22,15 g (0,17 moli) de 1-hidroxiciclohexilmetilamină. Se încălzește amestecul obținut pe baie de apă timp de 2 ore, cu agitare ocazională. Apoi se înlocuiește refrigerentul ascendent cu separator Dean-Stark, se adaugă 100 ml de benzen și se antrenează azeotropic apa rezultată din reacție prin refluxare timp de 5 ore. Se obțin 2,4 g de apă (Rd. = 77,4%). După îndepărtarea benzenului prin distilare, se fracționează în vid reziduul uleios, obținîndu-se 26,2 g (Rd. = 72,5%) de dispiran IX, cu t.f. = 119°C/2 mm și n_D^{20} = 1,4936.

Sinteza N-acetildispirooxazolidinelor XI, XII și XIII

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,022 moli de dispirooxazolidină (VII, VIII sau IX) și 0,22 moli de anhidridă acetică. După ce reacția exotermă care a avut loc la amestecarea celor doi reactivi s-a terminat, se refluxează timp de 2 h amestecul de reacție. Se lasă la temperatura camerei 24 h și apoi se adaugă 100 ml de apă cînd apare precipitatul de N-acetilderivat. După neutralizare cu Na_2CO_3 se filtrează masa solidă și se spală pe filtru cu apă. Produsul brut obținut se dizolvă în 40 ml de *n*-hexan și se refluxează cu 2 g de cărbune animal. După filtrare, se concentrează prin evaporare soluția incoloră rezultată, obținîndu-se cristale aciculare de N-acetilderivat. Randamentele și constantele

fizice ale N-acetildispirooxazolidinelor obținute sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

N-ACETILAREA 7-OXA-14-AZADISPIRO [5,1,5,2] PENTADECANILOR

Compusul	Randament, %	T.t. °C	N, %	
			calculat	găsit
XI	91,7	76—7	5,58	5,44
XII	77,5	50—51	5,28	5,40
XIII	73,7	102—3	5,28	5,55

Acțiunea acidului clorhidric gazos uscat

Spre deosebire de dispirooxazolidinele VII și VIII studiate anterior [6], 9-metil-7-oxa-14-azadispiro-[5, 1, 5, 2] pentadecanul IX în soluție de eter anhidru nu depune clorhidrat la trecerea unui curent de acid clorhidric gazos uscat.

Acțiunea acidului picric

Prin tratare cu o soluție de acid picric în metanol, după metoda descrisă anterior [6], 9-metil-7-oxa-14-azadispiro [5, 1, 5, 2] pentadecanul nu formează picrat. Dacă peste soluția metanolică se adaugă eter etilic, se depune picratul 1-hidroxiciclohexilmetilaminei cu p.t. = 167—168°C. Acesta nu dă depresiune a punctului de topire mixt cu picratul obținut dintr-o probă pură de aminoalcool VI.

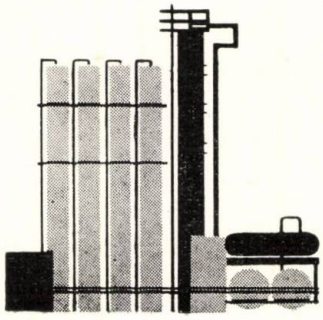
Spectrele I.R. au fost obținute la un aparat UR-20, lucrînd în peliculă pentru dispirooxazolidinele VIII și IX și în soluție de CCl_4 și CS_2 pentru N-acetilderivați (XI—XIII). Spectrele I.R. ale compușilor VIII, IX și XI—XIII sînt reproduse în figura 1.

*Spectrele R.M.N.** au fost obținute cu ajutorul unui spectrometru Varian Associates A-60 A, lucrînd la 60 Mcps, cu soluții în CCl_4 conținînd tetrametilsilan (TMS) ca semnal intern. Spectrele obținute pentru compușii VII și VIII sînt prezentate într-o lucrare anterioară. În figurile 2 și 3, *a*, *b* și *c* sînt redate spectrele R.M.N. pentru compușii IX, XI—XIII.

* Spectrele R.M.N. au fost efectuate de cercetător F. Chiraleu, de la Centrul de cercetări de chimie organică — Academia Republicii Socialiste România.

Bibliografie

1. Mc Donagh, A. F. și Smith, H. E. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 1.
2. Bergmann, E. D. și Kaluszyner, A. În: Rec. Trav. Chim., **78**, 1959, p. 315.
3. Laurent, P. A. și Do Carmo Ferreira de Almeida, R. În: Bull. Soc. Chim. France 1967, p. 970.
4. Laurent, P. A. În: Bull. Soc. Chim. France, 1967, p. 571.
5. Bărbulescu, N. și Stoica, E. În: Rev. chim. (București), **15**, 1964, p. 675.
6. Bărbulescu, N., Greff, C. și Bălăiță, C. În: Rev. roumaine chim., **12**, 1967, p. 705.
7. Katritzky, A. R. și Ambler, A. P. Physical metods in heterocyclic chemistry, cap. 10., Acad. Press, 1963.
8. Bergmann, E. D., Zimkin, E. și Pinchas, S. În: Rec. Trav. Chim., **71**, 1952, p. 168.
9. Bergmann, E. D., Zimkin, E. și Pinchas, S. În: Rec. Trav. Chim., **71**, 1952, p. 237.
10. Habermehl, G. În: Chem. Ber., **96**, 1963, p. 2 029.
11. Partsch, R. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 1 361.
12. Jackman, L. M. Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press Ltd, 1966, p. 56.
13. Daşkevici, L. B. și Shepel F. G. Him. Ghet. Soed., 1965, p. 654.
14. Avram, M. și Mateescu, Gh. D. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. București, Ed. tehnică, 1966, p. 505.
15. * * * Varian, N. M. R. at work series. Spectrul, nr. 87.
16. Anet, F. A. L. În: Canad. J. Chem., **39**, 1961, p. 2 262.
17. Bhacca, N. S. și Williams, D. H. Aplications of NMR Spectroscopy in organic chemistry, 1964, p. 54.
18. Fétizon, M., Goré, J., Laszlo, P. și Waegell, B. În: J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 4 047.
19. Johnson, Jr. Ch. S. Advances in Magnetic Resonance, **I**, Acad. Press, 1965, p. 71.
20. Jensen, F. R., Noyce, D. S., Sederholm, C. N. și Berlin, A. J. În: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1960, p. 1 256.
21. Anteunis, M. și Tavernier, D. Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry. Acad. Press, 1965, p. 119.
22. Friebolin, H., Feisst, W., Schmid, H. G. și Kabuss, S. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 1 317.
23. Zürcher, R. F. Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry. Acad. Press, 1965, p. 45.
24. Pierre, J. L. În: Ann. chim., 1966, p. 187.
25. Karabatsos, G. J., Sonnichsen, G. C., H. și N., Fenoglio, D. J. În: J. Amer. chem. Soc., **89**, 1967, p. 5 067.
26. Eliel, E. L., Allinger, N. L., Angyal, S. J. și Morrison, D. A. Conformational Analysis, Interscience New-York, 1965, p. 113.
27. Cotterill, W. D. și Robinson, M. J. T. În: Tetrahedron **20**, 1964, p. 765, 777.
28. Kamerniţki, A. V. și Ahrem, A. A. În: Uspehi himii, **30**, 1961, p. 142.
29. Katritzky, A. R. În: Bull. Soc. Chim. France, 1967, p. 3 585.
30. Jenks, W. P. Progress in Physical Organic Chemistry, New-York — London, John Wiley and Sons, 1963, p. 342.
31. Brown, H. C. și Garg, C. P. În: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 2 952.
32. Bărbulescu, N., Bălăiță, C. și Greff, C. Sinteza unor 11-alchil-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5, 1, 5, 2]-pentadecani, în curs de publicare.



M. Bogdan și D. Grigoriu

UNELE ASPECTE TERMODINAMICE ALE PROCESULUI DE EXTRACȚIE LICHIDĂ CU DOI SOLVENȚI PARȚIAL MISCIBILI, FOLOSIT LA SEPARAREA DIFERITELOR SERII OMOLOGE DE HIDROCARBURI. II

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat ecuațiile termodinamice care caracterizează efectele produse de temperatură și de numărul de atomi de carbon din catenele hidrocarburilor alchilaromatice asupra selectivității separării acestor hidrocarburi cu solvenții bioxid de sulf și heptan.

În acest articol se vor analiza relațiile termodinamice dintre selectivitatea procesului de separare a hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice și rația de solvent principal (bioxid de sulf), rația de solvent secundar (heptan), precum și concentrația hidrocarburilor alchilnaftalenice din amestecul aromatic.

1. Efectul rației de solvent principal

Selectivitățile obținute la extracția unui amestec de 50% α-metilnaftalină și 50% fracțiune de diizopropilbenzeni, cu bioxid de sulf și heptan, la temperaturile de —20, —25 și —30°C, în funcție de rația de solvent principal, la o rație constantă de heptan (2/1 în greutate), sînt prezentate în tabela 1 [2, 3].

Reprezentarea grafică a acestor date este redată în figura 1, unde, pentru scopuri practice, se admite că variația log β cu rația solventului principal poate fi considerată în mod aproximativ liniară. Ecuația dreptei log β-R_S (rația molară de solvent principal) pentru temperatura de —25°C poate fi scrisă astfel:

$$\log \beta = 0{,}0283\ R_S + 0{,}400. \qquad (1)$$

Scriind ecuația (1) pentru două rații de solvent principal care variază cu o unitate, $R_{(S+1)}$ și $R_{(S)}$, și scăzînd relațiile obținute, rezultă:

$$\log \frac{\beta_{(R_S+1)}}{\beta_{(R_S)}} = 0{,}0283, \qquad (2)$$

adică logaritmul raportului selectivităților la separarea menționată, folosind două rații de solvent principal diferențiate cu o unitate, este constant și egal cu înclinarea dreptei respective.

Pornind de la relația, prezentată în altă publicație, a variației selectivității cu temperatura [1, 2]:

$$\log \beta = \frac{\Sigma \overline{H}}{2{,}3\ RT} + I, \qquad (3)$$

scrisă pentru separarea α-metilnaftalinei (componentul 1) de fracțiunea de diizopropilbenzeni (componentul 2), o dată pentru rația de solvent principal $R_S + 1$ și altă dată pentru rația R_S, rezultă:

$$\log \beta_{(R_S+1)} =$$

$$= \frac{[(\overline{H}_{1,R} - \overline{H}_{1,E}) - (\overline{H}_{2,R} - \overline{H}_{2,E})](R_S + 1)}{2{,}3\ RT} +$$

$$+ I_{(R_S+1)} = \frac{\Sigma \overline{H}_{(R_S+1)}}{2{,}3\ RT} + I_{(R_S+1)} \qquad (4)$$

$$\log \beta_{(R_S)} =$$

$$= \frac{[(\overline{H}_{1,R} - \overline{H}_{1,E}) - (\overline{H}_{2,R} - \overline{H}_{2,E})](R_S)}{2{,}3\ RT} + I_{(R_S)} =$$

$$= \frac{\Sigma \overline{H}_{(R_S)}}{2{,}3\ RT} + I_{(R_S)}. \qquad (5)$$

Prin scăderea acestor ecuații se obține:

$$\log \frac{\beta_{(R_S+1)}}{\beta_{(R_S)}} = \frac{\Sigma \overline{H}_{(R_S+1)} - \Sigma \overline{H}_{(R_S)}}{2{,}3\ RT} + \Delta i_S =$$

$$= \frac{\Sigma \overline{h}_S}{2{,}3\ RT} + \Delta i_S, \qquad (6)$$

în care $\Sigma \overline{h}_S$ este aportul variației rației de solvent principal cu o unitate, la diferența căldurilor parțial molare care intervin la transferul componenților 1 și 2 din soluția de extract în aceea de rafinat. În mod

Tabela 1

SELECTIVITĂȚI LA SEPARAREA α-METILNAFTALINEI DE DIIZOPROPILBENZENI, ÎN FUNCȚIE DE RAȚIA DE BIOXID DE SULF. RAȚIA HEPTAN/AMESTEC AROMATIC: 2/1

Rația de bioxid de sulf		−20°C		−25°C		−30°C	
greutate	molar	β	log β	β	log β	β	log β
2	4,6	3,16	0,501	3,26	0,515	3,36	0,527
4	9,2	4.35	0,676	4.88	0,688	5,03	0,702
6	13.8	5,74	0,759	5,97	0,775	6,12	0,789

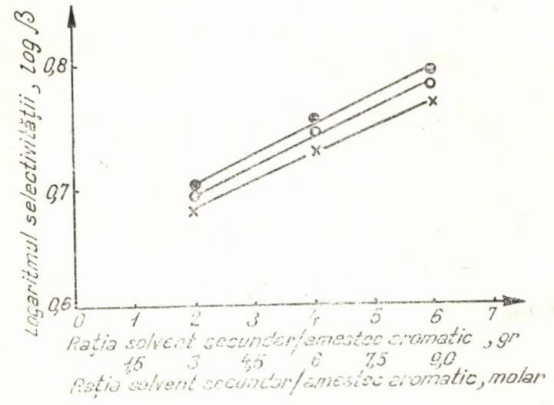


Fig. 1. Variația logaritmului selectivității separării α-metilnaftalinei în funcție de rația de solvent principal. Rația heptan, amestec aromatic: 2/1 (greutate)
x — 20°C; o — 25°C; ● — 30°C.

analog, Δi_S reprezintă aportul variației rației de solvent principal cu o unitate la valoarea constantei de integrare. Se observă deci că înclinarea dreptei exprimată de ecuația (1) este determinată de efectul termic $\Sigma \bar{h}_S$.

Deoarece $\beta_{(R_S+1)} > \beta_{(R_S)}$, rezultă că:

$$\Sigma \bar{H}_{(R_S+1)} > \Sigma \bar{H}_{(R_S)}$$

și că $\Sigma \bar{h}_S$ are o valoare pozitivă.

Din ecuația (6), scrisă pentru temperaturile T_2 și T_1, se obține:

$$\log \frac{\left[\frac{\beta_{(R_S+1)}}{\beta_{(R_S)}}\right]_{T_2}}{\left[\frac{\beta_{(R_S+1)}}{\beta_{(R_S)}}\right]_{T_1}} = \frac{\Sigma \bar{h}_S}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = D, \qquad (7)$$

în care D este o constantă egală cu diferența înclinărilor dreptelor din figura 1 la temperaturile respective, care, după cum se vede, este foarte mică.

Pe baza datelor din tabela 1, pentru temperaturile de —20 și —30°C și rațiile extreme de solvent se obține $D = 0{,}0006$, cu care prin ecuația (7) se calculează $\Sigma \bar{h}_S = 17{,}3$ cal pentru o diferență a rațiilor de solvent principal egală cu unitatea. Introducînd această cifră în ecuația (6), rezultă $\Delta i_S = 0{,}013$.

Ținînd seama de ecuația (6) și înlăturînd logaritmii din ecuația (1), rezultă relația:

$$\beta = \text{const.}\, e^{R_S\left(\frac{\Sigma \bar{h}_S}{RT} + 2{,}3\,\Delta i_S\right)} = 2{,}52\, e^{R_S\left(\frac{17{,}3}{RT} + 2{,}3.0{,}013\right)} \qquad (8)$$

care exprimă variația selectivității sistemului considerat cu rația de solvent principal și cu temperatura.

Ecuațiile prezentate oferă posibilitatea ca printr-un număr mic de date experimentale să se poată determina valoarea selectivității la rațiile de solvent principal și temperaturile care interesează.

Existența unui increment caloric constant pe unitatea de rație de solvent principal ($\Sigma \bar{h}_S$) permite ca din valoarea efectului termic rezultat la variația selectivității cu temperatura la o anumită rație de solvent principal [$\Sigma \bar{H}_{(R_S)}$] să se poată calcula efectul termic similar și la altă **rație** [$\Sigma \bar{H}_{(R_S+\Delta R_S)}$], conform relației:

$$\Sigma \bar{H}_{(R_S+\Delta R_S)} = \Sigma \bar{H}_{(R_S)} + \Delta R_S\, \Sigma \bar{h}_S, \qquad (9)$$

în care ΔR_S este diferența dintre rațiile molare folosite.

Ecuația (9) arată că mărirea rației de solvent principal duce la mărirea efectului termic $\Sigma \bar{H}$, ceea ce înseamnă și o variație mai mare a selectivității separării considerate cu temperatura (la diluție infinită, efectul termic $\Sigma \bar{H}$ va avea probabil valoarea maximă).

În prima parte a acestei lucrări [1] s-a calculat efectul termic care rezultă la separarea α-metilnaftalinei de fracțiunea de diizopropilbenzeni, folosind rația de bioxid de sulf de 4/1 (greutate) și aceea de heptan de 2/1 (greutate), în intervalul de temperaturi cuprins între —20 și —30°C, găsindu-se pentru $\Sigma \bar{H}$ valoarea de 660 cal/g mol.

Pentru exemplificare se va calcula efectul termic la separarea sistemului considerat, pentru rația de solvent principal de 6/1 (greutate). Pentru acest caz, $\Delta R_S = 4{,}6$ (molar). Din ecuația (9) rezultă:

$$\Sigma \bar{H} \text{ (rație 6/1)} = 660 - 4{,}6 \times 17{,}3 = 740 \text{ cal/g mol.}$$

Această valoare se poate verifica cu datele experimentale cuprinse în tabela 2 [3].

Tabela 2

SELECTIVITATEA SEPARĂRII α-METILNAFTALINEI DE FRACȚIUNEA DE DIIZOPROPILBENZENI, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE EXTRACȚIE
RAȚIA SO_2/AMESTEC AROMATIC: 6/1
RAȚIA HEPTAN/AMESTEC AROMATIC: 2/1

Temperatura, °C	Selectivitate β	log β
—20	5,74	0,760
—25	5,97	0,775
—30	6,12	0,787

În figura 2, trasată pe baza datelor din tabela 2, se prezintă variația logaritmului selectivității α-metil-

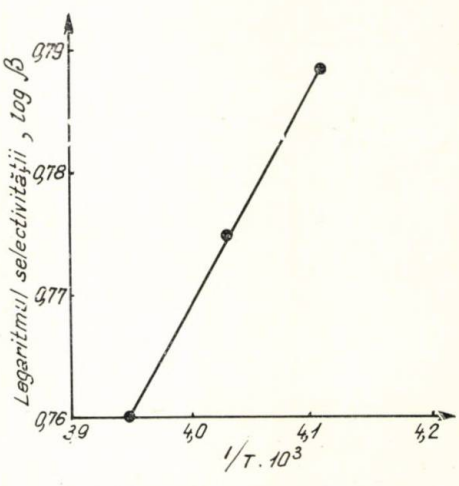


Fig. 2. Variația logaritmului selectivității separării α-metilnaftalinei. cu inversul temperaturii aboslute. Rația solvent principal: 6/1 (greutate). Rația solvent secundar: 2/1 (greutate)

naftalinei cu inversul temperaturii absolute, la raţia de bioxid de sulf de 6/1 (greutate). După cum se observă, această variaţie este liniară, astfel că este valabilă ecuaţia [1, 2]:

$$\log \frac{\beta_{(T_2)}}{\beta_{(T_1)}} = \frac{\Sigma \overline{H}}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \qquad (10)$$

Conform acestei ecuaţii, rezultă un efect termic de 770 cal/g mol, în bună concordanţă cu valoarea calculată din ecuaţia (10).

Într-o publicaţie anterioară [1] s-a arătat că la separarea unui amestec format din 10% hidrocarburi aromatice biciclice şi 90% fracţiune de diizopropilbenzen se obţin, pentru raţii diferite de bioxid de sulf, valori diferite pentru incrementul caloric $\Sigma \overline{h}'$, provenit din modificarea cu o unitate a numărului de atomi de carbon din catenele hidrocarburilor alchilnaftalenice. Aceste valori sînt:

Raţia de SO_2		$\Sigma \overline{h}'$, cal/atom de carbon
greutate	molar	
4/1	9,2/1	—148
6/1	13,8/1	—210

Aceste date arată că incrementul $\sum \overline{h}'$ creşte (în valoare negativă) cu raţia de solvent, şi anume cu —13,8 cal/creşterea raţiei de solvent cu o unitate. Este de aşteptat o influenţă a raţiei de solvent principal de acelaşi ordin de mărime (dar de semn contrar), în cazul separării α-metilnaftalinei de diferiţi alchilbenzeni.

2. Efectul raţiei de solvent secundar

Variaţia selectivităţii separării α-metilnaftalinei de fracţiunea de diizopropilbenzeni în funcţie de raţia de solvent secundar este arătată în tabela 3 [2] şi figura 3.

Extracţiile au fost efectuate asupra unui amestec de 50% α-metilnaftalină şi 50% fracţiune de diizopropilbenzeni, folosind o raţie de bioxid de sulf de 4/1 (greutate), la temperaturile de —20, —25 şi —30°C.

Ecuaţia dreptei pentru —25°C din figura 3 poate fi scrisă astfel:

$$\log \beta = 0{,}015\ R_s + 0{,}65, \qquad (11)$$

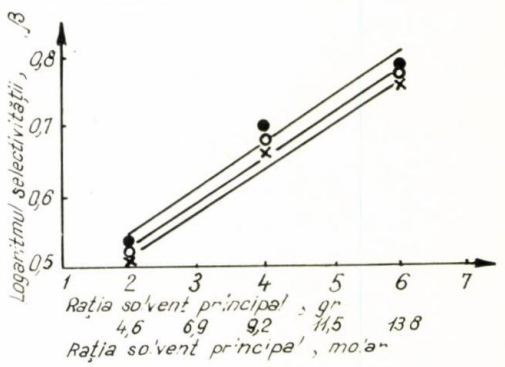


Fig. 3. Variaţia logaritmului selectivităţii separării α-metilnaftalinei în funcţie de raţia de solvent secundar. Raţia de solvent principal: 4/1 (greutate).
x — 20°C; O—25°C; • — 30°C.

în care R_s reprezintă raţia molară de solvent secundar.

Această ecuaţie se poate scrie pentru două raţii de solvent secundar care să difere cu o unitate ($R_s + 1$ şi R_s) şi, prin scăderea expresiilor obţinute, rezultă:

$$\log \frac{\beta_{(R_s+1)}}{\beta_{(R_s)}} = 0{,}015, \qquad (12)$$

adică logaritmul raportului selectivităţilor pentru separarea considerată, la folosirea a două raţii de solvent secundar, diferenţiate cu o unitate, este constant şi egal cu înclinarea dreptei respective.

Aplicînd (3) o dată pentru raţia de solvent secundar $R_s + 1$ şi altă dată pentru raţia R_s şi scăzîndu-le, similar cu ecuaţiile (4), (5) şi (6), se obţine:

$$\log \frac{\beta_{(R_s+1)}}{\beta_{(R_s)}} = \frac{\Sigma \overline{H}_{(R_s+1)} - \Sigma \overline{H}_{(R_s)}}{2{,}3\ RT} + \Delta i_s = \frac{\Sigma \overline{h}_s}{2{,}3\ RT} + \Delta i_s, \qquad (13)$$

în care $\Sigma \overline{h}_s$ este aportul variaţiei raţiei de solvent secundar cu o unitate la diferenţa căldurilor parţial molare ce intervin la transferul componenţilor care urmează a fi separaţi, din soluţia de extract în aceea de rafinat. Similar, Δi_s reprezintă aportul variaţiei raţiei de solvent secundar cu o unitate, la valoarea constantei de integrare.

Tabela 3

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII LA SEPARAREA α-METILNAFTALINEI DE FRACŢIUNEA DE DIIZOPROPILBENZENI CU RAŢIA DE SOLVENT SECUNDAR.
RAŢIA BIOXID DE SULF/AMESTEC AROMATIC: 4/1

Raţia de heptan		—20°C		—25°C		—30°C	
greutate	molar	β	log β	β	log β	β	log β
2	3	4,75	0,676	4,88	0,688	5,03	0,702
4	6	5,30	0,725	5,60	0,748	5,64	0,751
6	9	5,82	0,765	6,00	0,778	6,20	0,793

Deoarece $\beta_{(R_s+1)} > \beta_{(R_s)}$, rezultă că $\Sigma\bar{H}_{(R_s+1)} > \Sigma\bar{H}_{(R_s)}$ și, ca atare, $\Sigma\bar{h}_s$ are o valoare pozitivă.

Ecuația (13), scrisă pentru temperaturile T_1 și T_2, duce la relația:

$$\left[\frac{\beta_{(R_s+1)}}{\beta_{(R_s)}}\right]_{T_2} \Big/ \left[\frac{\beta_{(R_s+1)}}{\beta_{(R_s)}}\right]_{T_1} = \frac{\Sigma\bar{h}_s}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = E, \qquad (14)$$

în care E este o constantă egală cu diferența înclinărilor dreptelor din figura 3, la temperaturile considerate. Din datele cuprinse în tabela 3, pentru temperaturile de —20 și —30°C și rațiile extreme de solvent rezultă $E = 0{,}00034$. Înserînd această valoare în ecuația (14), se obține $\Sigma\bar{h}_s = 9{,}9$ cal pentru o diferență de rație de solvent secundar egală cu unitatea. Cu ajutorul acestei valori rezultă din ecuația (13) $\Delta i_s = 0{,}0073$.

Înlăturînd logaritmii din ecuația (11) și ținînd seama de ecuațiile (12) și (13), se obține relația:

$$\beta = \text{const.}\; e^{R_s\left(\frac{\Sigma\bar{h}_s}{RT} + 2{,}3\,\Delta i_s\right)} = 4{,}45\, e^{R_s\left(\frac{9{,}9}{RT} + 2{,}3\cdot 0{,}0073\right)}, \qquad (15)$$

ecuație care exprimă variația selectivității sistemului în cauză față de rația de solvent secundar și temperatură.

3. Efectul concentrației hidrocarburilor alchilnaftalenice din amestecul aromatic

S-au supus extracției, cu o rație de 4/1 (greutate) bioxid de sulf, de 2/1 (greutate) heptan, la —20, —25 și —30°C, amestecuri aromatice cu diferite proporții de α-metilnaftalină și fracțiune de diizopropilbenzeni. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabela 4 [3] și figura 4.

Din figura 4 se observă că variația menționată are forma unei curbe, dar, pentru scopuri practice, se va considera variația liniară (abaterea maximă a datelor experimentale pentru log β față de dreapta din figura 4 fiind de circa 7%).

Ecuația dreptei din figura 4 (pentru —25°C) se poate scrie astfel:

$$\log \beta = 0{,}757 - 0{,}00226\; x, \qquad (16)$$

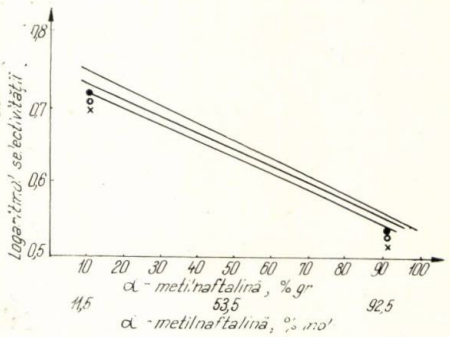


Fig. 4. Variația logaritmului selectivității separării α-metilnaftalinei în funcție de concentrația acestora în amestecul supus extracției. Rația solvent principal: 4/1 (greutate). Rația solvent secundar: 2/1 (greutate).
x — 20°C; o — 25°C; • — 30°C.

în care x este concentrația α-metilnaftalinei în amestecul supus extracției, în % moli.

Ecuația (16), scrisă pentru două concentrații de α-metilnaftalină care diferă cu o unitate, duce la:

$$\log \frac{\beta_{(x+1)}}{\beta_{(x)}} = -0{,}00226. \qquad (17)$$

Scriind ecuațiile (4), (5) și (6) pentru separarea α-metilnaftalinei de fracțiunea de diizopropilbenzeni, o dată pentru concentrația de alchilnaftalină de $x + 1$ și altă dată de x, și scăzînd relațiile rezultate, se obține:

$$\log \frac{\beta_{(x+1)}}{\beta_{(x)}} = \frac{\Sigma\bar{H}_{(x+1)} - \Sigma\bar{H}_{(x)}}{2{,}3\,RT} + \Delta i_x = \frac{\Sigma\bar{h}_x}{2{,}3\,RT} + \Delta i_x, \qquad (18)$$

în care $\Sigma\bar{h}_x$ este aportul creșterii concentrației α-metilnaftalinei cu o unitate, la diferența căldurilor parțial molare care intervin la transferul componenților ce urmează a fi separați din soluția de extract în aceea de rafinat. Similar, Δi_x, reprezintă aportul creșterii concentrației menționate cu o unitate la valoarea constantei de integrare.

Deoarece $\beta_{(x+1)} < \beta_{(x)}$, rezultă că $\Sigma\bar{H}_{(x+1)} < \Sigma\bar{H}_{(x)}$ și deci $\Sigma\bar{h}_x$ are o valoare negativă.

Tabela 4

VARIAȚIA SELECTIVITĂȚII LA SEPARAREA α-METILNAFTALINEI DE FRACȚIA DE DIIZOPROPILBENZENI, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACESTEIA ÎN AMESTECUL SUPUS EXTRACȚIEI

Concentrația α-metilnaftalinei, %		−20°C		−25°C		−30°C	
greutate	molar	β	log β	β	log β	β	log β
10	11,5	4,97	0,696	5,12	0,710	5,30	0,725
50	53,5	4,75	0,676	4,88	0,688	5,03	0,702
90	92,5	3,29	0,516	3,36	0,527	3,45	0,539

Ecuația (18), scrisă pentru temperaturile T_1 și T_2 devine:

$$\log \frac{\left[\frac{\beta_{(x+1)}}{\beta_{(x)}}\right]_{T_2}}{\left[\frac{\beta_{(x+1)}}{\beta_{(x)}}\right]_{T_2}} = \frac{\Sigma \bar{h}_x}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = F, \qquad (19)$$

în care F este o constantă egală cu diferența înclinațiilor dreptelor din figura 4, la temperaturile considerate. Din datele cuprinse în tabela 4 rezultă $F = -0{,}00008$. Înserînd această valoare în ecuația (19), se obține $\Sigma \bar{h}_x = -2{,}3$ cal pentru o diferență de concentrație (molară) egală cu unitatea. Cu ajutorul acestei valori rezultă din ecuația (18) $\Delta i_x = -0{,}00023$.

Avînd în vedere ecuațiile (17) și (18) și înlăturînd logaritmii din ecuația (16), rezultă:

$$\beta = \text{const.}\ e^{x\left[\frac{\Sigma \bar{h}x}{RT} + 2{,}3\,\Delta i_x\right]} = 5{,}7\ e^{x\left[\frac{-2{,}3}{RT} - 2{,}3.0{,}00023\right]}, \qquad (20)$$

ecuație care exprimă variația selectivității sistemului considerat față de concentrația α-metilnaftalinei în amestecul supus extracției și cu temperatura.

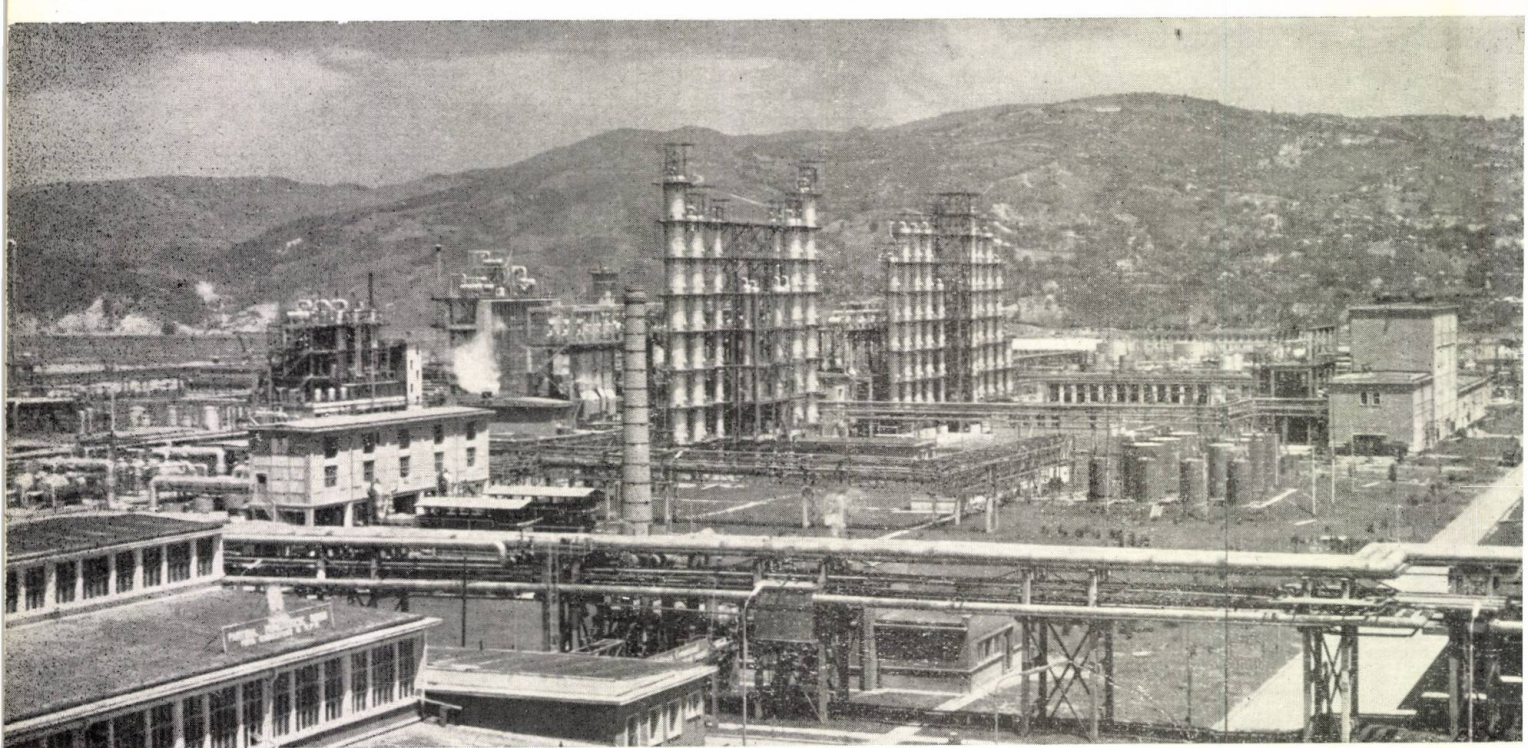
Datele prezentate arată (fig. 4) că, la concentrații mici de α-metilnaftalină în amestecul aromatic, variația selectivității cu temperatura este mai mare, deci efectul termic $\Sigma \bar{H}$ va fi mai mare, la diluție infinită obținîndu-se probabil valoarea maximă.

Incrementul caloric determinat anterior pe unitatea de concentrație ($\Sigma \bar{h}_x$) permite calcularea incrementului pe atomul de carbon din catena hidrocarburilor alchilnaftalenice ($\Sigma \bar{h}'$), la diferite concentrații ale acestor hidrocarburi în amestecul aromatic. Ținînd seama de valoarea lui $\Sigma \bar{h}'$ la o concentrație de alchilnaftaline în materia primă de 10% gr (—148 cal/atom de carbon [1]), de valoarea lui $\Sigma \bar{h}_x$ (—2,3 cal pentru o diferență de concentrație molară de o unitate), se calculează pentru concentrația de 50% gr alchilnaftaline $\Sigma \bar{h}' = -51{,}3$ cal/atom de carbon. Această valoare este apropiată, dar de semn contrar, față de aceea pentru incrementul găsit pe atomul de carbon din catena hidrocarburilor alchilbenzenice (56,3 cal/atom de carbon [1]).

Prin urmare, incrementul caloric pe atomul de carbon, în condiții identice de extracție, pare a fi același în valoare absolută, fie că este vorba de catena unei hidrocarburi alchilbenzenice, fie a uneia alchilnaftalenice.

Bibliografie

1. Bogdan, M. și Grigoriu, D. În: Revista de Chimie, **19**, nr. 6, 1968, p. 311.
2. Grigoriu, D. Teză de doctorat, iun. 1967, București, I.P.G.G.
3. Grigoriu, D. și Bogdan, M. În: Revista de Chimie, **19**, nr. 2, 1968, p. 82.



Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din municipiul Onești. Vedere generală.

C. Botez

SILICOCROMATUL DE PLUMB UTILIZAT CA PIGMENT

Gama pigmenților anorganici utilizați ca agenți de protecție împotriva coroziunii cîștigă din zi în zi un număr tot mai mare de substanțe, ale căror proprietăți sînt din ce în ce mai superioare. Printre substanțele noi apărute care s-au dovedit a avea calități de pigment anticorosiv se numără și silicocromatul de plumb, care se situează pe locurile de frunte ale acestor produse. Această lucrare are ca scop să analizeze metodele de obținere utilizate și să scoată în evidență avantajele fiecărei metode; de asemenea, se redau rezultatele obținute în faza de laborator referitoare la parametri optimi de obținere, făcînd totodată o comparație între proprietățile silicocromatului și ale altor pigmenți anticorosivi asemănători.

METODE DE OBȚINERE

Analizele chimice efectuate asupra produsului au dus la concluzii privitoare la compoziția chimică admisă și anume:

$$PbCrO_4 \cdot PbO \cdot n_1\ SiO_2 \cdot n_2\ PbO,$$

în care $n_1 = 17—18$ și $n_2 = 2{,}5 — 3$.

Din formulă se constată că pigmentul are drept compus de bază cromatul bazic de plumb cu un miez de silice. Pe baza celor constatate s-a putut obține pigmentul în două faze și anume: faza I cromatul bazic de plumb și faza a II-a pigmentul propriu-zis.

I. Obținerea cromatului bazic de plumb

Cromatul bazic de plumb se obține prin precipitarea unei soluții de săruri polibazice de plumb cu bicromat de sodiu în mediu alcalin. Procesul tehnologic comportă faza de obținere a sărurilor polibazice de plumb și precipitarea cromatului bazic de plumb.

1. *Obținerea sărurilor polibazice de plumb*

Sărurile polibazice de plumb se obțin prin tratarea litargiei într-o moară cu bile, cu acid acetic 20%, (pentru economicitatea procedeului acesta se adaugă în proporție de 50% în amestec cu acid clorhidric 10%). Transformarea în moară se face la o temperatură de 50—60°C, urmînd finalizarea reacției într-o cuvă unde sărurile polibazice parțial obținute se fierb. Cantitățile de acid acetic și clorhidric adăugate sînt calculate stoechiometric, conform următoarei reacții:

$$5PbO + 2CH_3COOH + 2HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3PbO \cdot PbCl_2 + 2H_2O.$$

Din cantitățile de acizi calculate, jumătate se adaugă în moara cu bile și jumătate în cuva de fierbere pentru desăvîrșirea reacției. Sărurile polibazice obținute trec în instalația de precipitare, unde se adaugă bicromatul de sodiu și se obține cromatul bazic.

2. *Precipitarea cromatului bazic*

Această fază de precipitare poate fi executată în două variante și anume: adăugarea hidroxidului de sodiu pentru crearea mediului bazic în bicromatul de sodiu (a), sau adăugarea hidroxidului de sodiu după precipitare (b). Reacțiile care au loc în aceste variante sînt următoarele:

$$4Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O +$$
$$+ 5Na_2Cr_2O_7 + 6NaOH$$
$$10\,[PbCrO_4 \cdot PbO] + 8\,CH_3COONa +$$
$$+ 8\,NaCl + 11\,H_2O \qquad (a)$$

$$4\,Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\,PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2\,H_2O +$$
$$+ 5\,Na_2Cr_2O \rightarrow \qquad (b)$$
$$10\,PbCrO_4 \cdot 7\,PbO \cdot 3\,PbCl_2 + 8\,CH_3COONa +$$
$$+ 2\,NaCl + 8\,H_2O$$
$$10\,PbCrO_4 \cdot 7PbO \cdot 3\,PbCl_2 + 6\,NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 10\,(PbCrO_4 \cdot PbO) + 6\,NaCl + 3\,H_2O$$

Indiferent de varianta de precipitare, sărurile polibazice și bicromatul se încălzesc la 70—80°C, trecînd bicromatul peste sărurile polibazice în fir subțire sub continuă agitare. Concentrația optimă a soluției de bicromat pentru precipitare este de 250 g/l, iar a sărurilor polibazice și a hidroxidului de sodiu sînt calculate stoechiometric în funcție de bicromat, conform variantei de precipitare alese după reacțiile (a) sau (b). Cu cît concentrația soluției de bicromat crește, nuanța devine mai închisă, dar concomitent se urmărește și granulația pigmentului obținut, care este mai mare.

Nuanța tinde către o limită în jurul concentrației de 350—380 g/l bicromat de sodiu. După precipitare, cromatul bazic se spală prin decantare cu apă caldă într-o cuvă de spălare și se filtrează pe un filtru-presă, unde se mai face o spălare finală. Cromatul bazic filtrat se usucă și se macină într-o moară cu bile. Este astfel trecut în a doua fază de fabricație, unde se obține pigmentul propriu-zis.

II. Obținerea pigmentului propriu-zis

Această fază se poate executa prin trei procedee, și anume:

1. *Procedeul uscat*

Prin acest procedeu se execută într-o moară cu bile un amestec de cromat bazic de plumb, litargă și bioxid de siliciu pur, obținut prin hidroliza acidului silicic. Cantitățile în care se adaugă aceste materiale sînt proporționale cu cele determinate pentru formula pigmentului. Amestecul fin măcinat și bine omogenizat se introduce într-un cuptor rotativ, unde se calcinează la temperaturi cuprinse între 500 și 650°C. Prin încălzirea treptată a amestecului se petrec următoarele reacții:

a. La temperaturi pînă la 500°C reacționează cromatul monobazic de plumb cu litarga, formînd cromatul tetrabazic de plumb. Reacția care are loc este următoarea:

$$PbCrO_4 \cdot PbO + 3\ PbO \rightarrow PbCrO_4 \cdot 4\ PbO$$

b. La temperaturi cuprinse între 500 și 650°C, cromatul tetrabazic de plumb reacționează cu bioxidul de siliciu, formînd pigmentul propriu-zis. Reacția care are loc este următoarea:

$$PbCrO_4 \cdot 4\ PbO + 18\ SiO_2 \rightarrow$$
$$PbCrO_4 \cdot Pb \cdot PbSiO_3 \cdot 2PbO \cdot 17SiO_2$$

Formula scrisă sub altă formă se prezintă astfel:

$$PbCrO_4 \cdot PbO \cdot 18SiO_2 \cdot 3PbO.$$

Se constată din reacție că o parte din silice reacționează, iar cealaltă parte rămîne dispersată în formă fizică. Calitatea pigmentului este în funcție de omogenitatea și finețea care se realizează la executarea amestecului în moara cu bile. În cazul unei omogenizări necorespunzătoare, în timpul reacției în cuptor se va forma pigment corespunzător calitativ numai în porțiunile unde omogenitatea este corespunzătoare unei compoziții conforme proporțiilor din formulă. În porțiunile cu concentrație mai mare în cromat, litargă sau silice, acestea nu vor reacționa corespunzător, ducînd la un pigment neomogen, cu calități de pigmentare slabe și nuanță marmorată. Amestecul trebuie să fie cu o finețe cît mai mare, deoarece în acest caz viteza de reacție este mai mare, iar pigmentul obținut, avînd și el o finețe mare, va avea o putere de acoperire mai mare, factor de importanță economică principală.

Pigmentul calcinat se introduce într-o cuvă de spălare, unde se spală prin decantare în 4—5 ape, pentru îndepărtarea impurităților solubile în apă. Se filtrează pe un filtru presă, unde se spală cu apă caldă și final cu apă rece. Se usucă în uscătoare cu aer cald la 80—90°C. După uscare bulgării de pigment uscat se macină fin într-o moară cu discuri. Deci, în cazul procedeului uscat, după cum s-a arătat, faza de o importanță hotărîtoare este realizarea corespunzătoare a amestecului pentru calcinare. Deoarece în prezent procedeele uzuale, mori cu bile, nu pot realiza în mod economic consum de energie electrică, proces discontinuu și șarje mici, o omogenitate și o finețe înaltă, pentru această fază de obținere a amestecului s-a folosit procedeul pe cale umedă.

2. *Procedeul pe cale umedă*

Procedeul pe cale umedă se deosebește de cel pe cale uscată prin aceea că înlocuiește faza de realizare a amestecului pentru calcinare în mori cu bile prin realizarea amestecului în soluție sub o puternică agitare. Operația de realizare a amestecului se poate efectua în două variante, și anume:

a. Se cîntăresc componenții pentru amestec și se introduc pe rînd într-o cuvă cu apă prevăzută cu un agitator de mare turație. Se introduce mai întîi cromatul bazic apoi silicea și final litarga fin măcinată. Amestecul se agită 1—2 ore, după care se trece pe un filtru. În tot timpul filtrării se menține amestecul sub agitare, pentru a nu se separa litarga, care, fiind grea, decantează repede.

b. Un procedeu mai avantajos constă în adăugarea litargei și a silicei la sărurile polibazice de plumb și precipitarea cromatului peste acest amestec, obținîndu-se direct amestecul pentru calcinare. Particulele de cromat în formare se omogenizează mai bine cu litarga și silicea. Amestecul se filtrează și se usucă. Indiferent de variantă amestecul se calcinează între 500 și 650°C, conform celor descrise anterior formîndu-se pigmentul propriu-zis. Procedeul pe cale umedă prezintă avantajul unei omogenizări mai bune a amestecului permițînd obținerea unui produs de calitate superioară față de primul procedeu.

3. *Procedeul cu silicat de sodiu*

Din reacțiile de calcinare care duc la produsul finit s-a constatat că o parte din silice reacționează, iar cealaltă parte rămîne legată fizic. Pentru a realiza o stabilitate cît mai mare și rezistență chimică a pigmentului este necesar să se obțină un produs cu o cantitate cît mai mare de silice legată chimic. Pentru aceasta s-a elaborat acest procedeu, care obține silicea sub formă de silicagel, mult mai reactiv. Procedeul folosește ca sursă de materii prime silicatul de sodiu. Acesta se tratează în soluție cu acid clorhidric, obținîndu-se acid salicic, care hidrolizează la silicagel. Pentru aceasta se trece, într-o cuvă de precipitare în care se găsește o soluție ce conține 400 g/l silicat de sodiu, în fir subțire și sub continua agitare o soluție ce conține 200 g/l acid clorhidric. Se formează o masă gelatinoasă de silicagel, care se spală se filtrează și se usucă.

Silicagelul obținut se trece apoi la amestec cu celelalte componente pentru calcinare. Pigmentul obținut este calitativ superior celor obținute prin procedeele anterioare (rezistență chimică și finețe mare). Procedeul prezintă însă un principal dezavantaj, și anume silicagelul, fiind o masă gelatinoasă, se spală foarte greu de clorura de sodiu care rezultă din reacție și de celelalte săruri solubile. Procentul maxim de clorură de sodiu admis ca impuritate nu trebuie să depășească valoarea de 0,5%, căci în cantitatea mai mare în timpul calcinării ea se topește și produce aglomerarea particulelor componente, care nu mai reacționează complet, realizîndu-se un produs finit de proastă calitate.

Considerînd că din punct de vedere economic cel mai rentabil este procedeul pe cale umedă, s-au făcut

probe experimentale pentru stabilirea condiţiilor optime de fabricare a acestui pigment după cum urmează:

Partea experimentală

Pentru stabilirea condiţiilor optime de obţinere a acestui produs, s-au executat un număr de patru calcinări la temperaturi de 550, 600, 650 şi 700°C, analizîndu-se proprietăţile produsului finit obţinut şi comparînd caracteristicile lui cu alţi pigmenţi anticorosivi uzuali. S-a preparat cromatul bazic de plumb conform procedeului descris anterior şi s-a adăugat litarga şi bioxid de siliciu obţinut din acid silicic în proporţie calculată, realizîndu-se amestecul pentru calcinare în fază umedă. Amestecul obţinut s-a calcinat a temperaturile menţionate, după care a fost spălat, filtrat uscat şi măcinat în moară „Perplex" la fineţea corespunzătoare unui pigment. Pudra astfel obţinută a fost analizată chimic şi anticorosiv, realizîndu-se valorile din tabela 1, tabela 2, figura 1.

Din tabela 1 se constată următoarele:

Conţinutul cel mai scăzut în plumb se obţine la temperaturi ridicate de calcinare (650°C), dar pigmentul are o putere de acoperire mai slabă, iar nuanţa portocaliu murdară.

Pigmentul obţinut prin calcinare la 600°C prezintă un conţinut mai ridicat în plumb dar are puterea de acoperire cea mai bună, precum şi indicele de ulei.

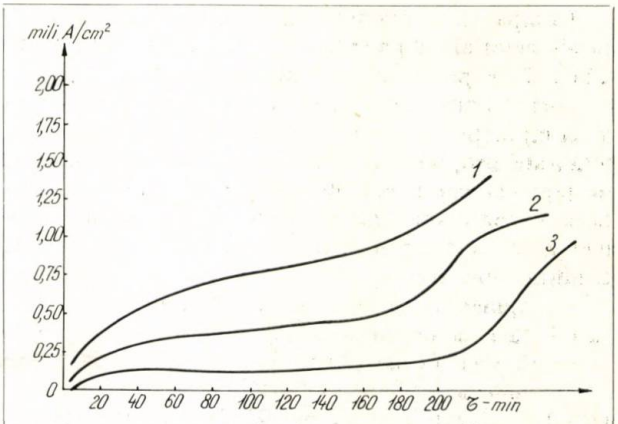


Fig. 1: *1* — portocaliu de crom; *2* — silicocromat de plumb; *3* — minim de plumb

Substanţele solubile se formează în procentul cel mai mic. Nuanţa pigmentului este portocalie curată şi vie.

Amestecul calcinat la 500°C obţine un pigment cu o nuanţă portocalie-deschis, cu putere de acoperire, indice de ulei şi conţinut în plumb cuprinse între cele obţinute la 600 şi 650°C. Prezintă însă un conţinut ridicat în substanţe solubile.

Din rezultatele obţinute se constată că temperatura optimă de calcinare este de 600°C, cînd, în afara conţinutului de plumb mai ridicat toate celelalte caracteristici sînt superioare.

Tabela 1

Proba	Timp de calcinare	Caracteristici					
		PbO, %	SiO_2, %	CrO_3, %	putere de acoperire, g/m²	indici de ulei, %	soluţie în HCl, 10%
I	550	44,02 44,06 45,12 46,70	48,00 48,05 49,15 47,80	5,20 5,45 4,02 4,20	56 56 57 55	25 26 26 26	2,58 2,44 1,71 1,30
II	600	47,05 48,05 48,25 48,65	47,25 47,40 47,15 47,20	4,70 4,10 4,10 4,00	40 40 41 40	20 21 20 22	1,00 0,45 0,30 0,15
IiI	650	43,20 42,40 44,35 44,05	48,32 49,18 47,20 46,30	5,80 6,20 6,35 6,70	69 65 67 67	27 27 26 27	2,86 2,22 2,15 2,95
IV	700	Se descompune					

Tabela 2

Pigmentul	Caracteristici				
	Pb met, %	CrO_3, %	SiO_2 %	putere de acoperire, g/m²	indici de ulei, %
Miniu de Pb	91	—	—	120	6—12
Cianamidă de Pb [1]	84—85	—	—	40—50	22—30
Portocaliu de Cr	75,6	18,20	—	45—50	25—30
Plumbat de Ca	59	—	—	137	12—16
Silicocromat de Pb	47	4,70	4,50	40—41	20—22

Comparînd caracteristicile pigmentului obținut cu ale celorlalți pigmenți uzuali, conform datelor din tabela 2 se pot trage următoarele concluzii:

—În comparație cu ceilalți compuși de plumb cu o compoziție chimică precisă, care determină în totalitate proprietățile compusului, caracteristic acestui pigment este miezul de silice, care conferă pigmentului o rezistență chimică superioară celorlalți pigmenți, datorită reactivității scăzute a siliciului în condiții obișnuite.

— Pigmentul are cel mai scăzut conținut în plumb, care îl face să fie puțin toxic.

— Puterea de acoperire cea mai bună.

— Indicele de ulei mai mic ca acela a miniului de plumb și plumbatului de calciu, dar mai bun decît al cianamidei de plumb și portocaliului de crom.

S-au verificat de asemenea proprietățile anticorosive ale pigmentului în comparație cu proprietățile anticorosive ale portocaliului de crom și miniului de plumb prin metoda cilindrului cu electrolit NaCl 5% în care s-au introdus sub tensiune o placă de argint și plăci din tablă de fier vopsite cu pigmenții menționați, verificîndu-se străpungerea. Rezultatele experimentale obținute sînt cuprinse în diagrama din figura 1. Din diagramă se constată că silicrocromatul de plumb are proprietăți anticorosive mai bune decît portocaliul de crom și mai slabe decît miniul de plumb.

Concluzii

1. Pigmentul prezintă în gama pigmenților anorganici uzuali cel mai mic conținut în plumb.

2. Puterea de acoperire și indicele de ulei mediu conferă acestui produs o rentabilitate economică bună.

3. În timpul reacției se formează produse solubile care impurifică pigmentul.

4. Pregătirea amestecului pentru calcinare se face cel mai bine prin metoda umedă, iar temperatura de calcinare optimă este de 600°C.

5. Proprietatea anticorosivă se remarcă ca o medie între portocaliul de crom și miniul de plumb.

6. Nuanța portocalie a acestui pigment îl face utilizabil atît ca vopsea de grund cît și de acoperire.

7. Poate fi amestecat în condiții avantajoase cu pigmenții albi ca oxidul de zinc sau bioxidul de titan, pentru obținerea nuanțelor deschise.

Analizînd în ansamblu proprietățile acestui pigment, se poate afirma că acesta se impune în fața pigmenților uzuali prin proprietățile sale, cît și economic.

Bibliografie

1. Botez C., Cianamida de plumb-pigment anticorosiv. În: Rev. Chim. nr. 2, 1966.

Combinatul de îngrășăminte Piatra Neamț. Aspect de la fabrica de amoniac.

A. Joloncovschi, Fl. Staicu şi I. Toth

STUDIUL REPARTIŢIEI INDIULUI ÎN PRODUSELE FURNALULUI (I. S. P.), CU AJUTORUL RADIOIZOTOPULUI ^{114m}In

În prima parte a lucrării s-a arătat cum se comportă indiul în procesul de obţinere a zincului, la cuptoarele cu retorte orizontale, de la U.C.M. Copşa-Mică. În această lucrare se redau rezultatele experimentărilor efectuate la instalaţia I.S.P. (Imperial Smelting Processes) din cadrul aceleiaşi uzine.

S-a studiat repartiţia indiului la următoarele faze:

1. Faza de aglomerare, pe o instalaţie de aglomerare sub presiune.
2. Faza de topire reducătoare în furnalul I.S.P.

Pentru aceste determinări s-a utilizat ca trasor radioizotopul ^{114m}In sub formă de In_2O_3 (activat la reactorul nuclear), adică sub forma chimică introdusă în furnal.

1. Faza de aglomerare, pe o instalaţie de aglomerare sub presiune

Şarja supusă aglomerării este un amestec de sulfuri cu circa 40% Zn şi 20% Pb.

Desulfurarea la aglomerarea materialului se face pe o instalaţie de prăjire aglomerantă de tip „Dwight Lloyd" — bandă sub presiune —, unde sulful din şarjă, aprins sub un cuptor de iniţiere, arde în continuare datorită aerului insuflat. Din cauza temperaturii ridicate (1 150°C) materialul se aglomerează şi este introdus în furnal, în vederea extragerii zincului şi plumbului prin reducere cu cocs.

Reacţiile care au loc pe bandă de aglomerare sînt de forma:

$$MeS + 3/2O_2 = MeO + SO_2 + n\text{cal.} \qquad (1)$$

Pentru captarea gazelor sulfuroase şi a prafului antrenat, deasupra benzii de aglomerare există o hotă de aspiraţie, legată la sistemul de desprăfuire şi fabricare a H_2SO_4.

Radioizotopul, sub forma de In_2O_3, a fost în prealabil omogenizat într-o moară rotativă cu două tone de material din şarja pregătită pentru aglomerare.

Verificarea omogenizării s-a făcut prin măsurarea probelor prelevate din diferite locuri ale morii de omogenizare, pînă cînd activităţile au avut valori egale.

Materialul, omogenizat cu In_2O_3, a fost introdus prin amestecătorul secundar în circuitul aglomerării.

Măsurarea probelor prelevate de la ieşirea de pe banda de aglomerare s-a făcut cu ajutorul contoarelor G—M cu autoextincţie şi cu contoare cu scintilaţie, iar bilanţul între gazele de la coş şi banda de aglomerare s-a făcut cu un înregistrator grafic. Înainte de măsurare probele au fost aduse la aceeaşi temperatură şi greutate, au fost dezagregate în amestec de acizi şi apoi au fost aduse la acelaşi volum.

Rezultatele experimentării sînt date în tabela 2, iar punctele de unde s-au luat probele sînt arătate în graficul din figura 1.

Abaterea aparentă a fiecărei observaţii (măsurări) s-a calculat cu ajutorul relaţiei:

$$\nu i \equiv \overline{K} - K_i, \quad [6] \qquad (2)$$

unde:

ν_i reprezintă abaterea aparentă a unei observaţii faţă de media observaţiilor;

$\overline{K}$ — media a 10—11 observaţii de la aceeaşi probă:

$$\overline{K} = \frac{1}{N} \sum_i K_i, \qquad (3)$$

K_i — o observaţie din şirul celor 10 observaţii ale aceleiaşi probe.

Varianţa şirului finit de observaţii (μ) necesară calculării abaterii standard experimentale, s-a calculat prin relaţia:

$$\mu_{exp} \equiv \frac{\Sigma \nu_i^2}{N-1} \equiv \frac{\Sigma (\overline{k} - k_i)^2}{N-1}, \qquad (4)$$

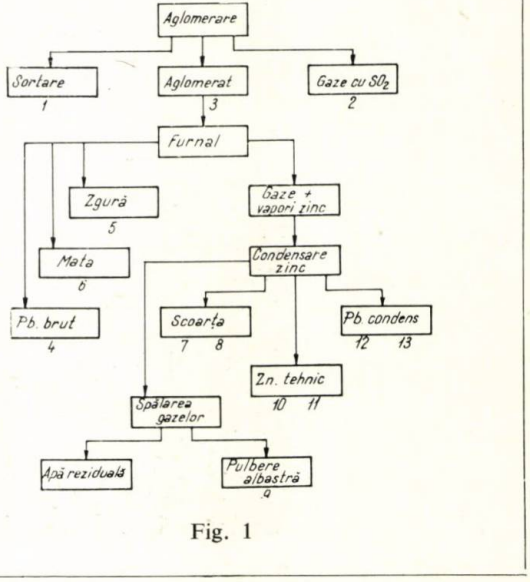


Fig. 1

Tabela 1

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
$\frac{\nu}{\sigma}$	1,15	1,38	1,54	1,65	1,78	1,80	1,86	1,91	1,96	2,04	2,13	2,24

Tabela 2

DISTRIBUȚIA INDIULUI ÎN FRACȚIUNILE DE LA AGLOMERAREA I.S.P.

(Din totalul indiului existent în minereu)

Experiența	Proba	Activitatea măsurată, R impulsuri/min	Media fondului, R_f impulsuri/min	Activitatea măsurată fără fond, $R_m = R - R_f$ impulsuri/min	Eroarea standard experimentală pentru fiecare probă, impulsuri/min	Corecția de timp mort contor $\tau = 2{,}04 \cdot 10^{-4}$ $R_t = R_m + R_m^2 \cdot \tau$, impulsuri/min	Media probelor, impulsuri/min	În gazele de la coș, impulsuri/min	În sertare, impulsuri/min	Indiul la % din totalul indiului existent în minereu		
										aglomerat	gaze de la coș	sertare
I	1	76 962	100	76 862	96	97 150	96 396	1 478	—	98,0	2,0	—
	2	77 894		77 794	98	98 350						
	3	77 941		77 841	98	98 535						
	4	77 421		77 321	97	97 930						
	5	71 122		71 022	89	89 915						
	6	77 234		77 134	96	96 376						
	7	77 271		77 171	95	96 424						
	8	77 269		77 169	96	96 415						
II	1	78 620	86	78 534	99	99 285	99 347	1 011*	505**	98,5	1,0**	0,5***
	2	78 711		78 625	99	99 457						
	3	78 784		78 698	99	99 575						
	4	77 938		77 852	98	98 567						
	5	78 715		78 629	99	99 465						
	6	77 884		77 798	98	98 453						
	7	78 979		78 893	99	99 865						
	8	78 629		78 543	99	99 323						
	9	78 770		78 684	99	99 558						
	10	79 009		78 923	100	99 871						
MEDIA										98,0	1,5	0,5

* Eroarea și corecția de timp mort contor s-a calculat pentru fiecare probă.
** O parte din gaze se reciclează, pierderile sînt mici.
*** Se reciclează integral.

în care:

μ_{exp} este varianta șirului de observații;

N — numărul de observații (în cazul nostru $N = 10—11$).

Abaterea standard experimentală (σ_{exp}) a șirului de observații a fost calculată cu ajutorul expresiei:

$$\sigma_{exp} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (\overline{K} - K_i)^2}{N - 1}} \qquad (5)$$

iar pentru eliminarea observațiilor suspecte, după criteriul lui Chauvenet, din șirul celor 10—11 observații, s-a utilizat relația lui Poisson:

$$\sigma_{exp} = \pm \sqrt{\overline{K}} \, . \qquad (6)$$

Pentru timpul mort al contorului cu autoextincție (τ) s-a folosit valoarea:

$$\tau = 2{,}04.10^{-4} \text{ s}, \; [5, \; 11] \qquad (7)$$

astfel că activitatea totală devine:

$$R_t = R_m + R_m^2 \cdot \tau, \qquad (8)$$

unde:

R_t reprezintă activitatea totală;

R_m — activitatea măsurată (numărul de impulsuri măsurate), din care s-a scăzut fondul (R_f).

Aplicînd criteriul lui Chauvenet [6], s-au eliminat observațiile suspecte, atunci cînd raportul:

$$\frac{\nu}{\sigma} = \frac{\overline{K} - Ki}{\sqrt{\overline{K}}} \qquad (9)$$

nu s-a încadrat în tabela 1 [6].

Din analiza rezultatelor centralizate în tabela 2 se constată că, în faza de aglomerare a concentratelor zincoase și plumboase, aproape tot indiul (98%) existent în materia primă trece în aglomeratul produs, care se introduce în furnal.

În coloana 3, tabela 2, sînt date mediile a 10—11 observații (R), pentru fiecare probă, iar în coloana 5 sînt trecute mediile acestor observații (R_m), din din care s-a scăzut fondul (R_f) și cărora li s-a aplicat criteriul lui Chauvenet, acolo unde observațiile păreau suspecte.

Spre exemplu, pentru proba 1, de la experimentarea I, s-au efectuat 11 observații ($N = 11$), obținîndu-se (în impulsuri/min) valorile: 76 853; 76 953; 77 034; 76 999; 76 773; 76 892; 77 825; 77 086; 77 034; 76982; 77 014, din care, scăzîndu-se fondul ($R_f = 100$ impulsuri/min), au rezultat valorile: 76 753; 76 853; 76 934; 76 899; 76 673; 76 792; 77 725; 76 986; 76 934; 76 882; 76914.

Media șirului de 11 observații $\left(\overline{K} = \frac{1}{N} \Sigma K_i\right)$ este 76 941 impulsuri/min.

Observația 7 ($K_i = 77\,725$) pare suspectă de a avea o abatere aparentă prea mare.

$$\nu = K_i - \overline{K} = 77\,725 - 76\,941 = 784. \quad (10)$$

Calculînd abaterea standard a mediei șirului de 11 observații, după relația lui Poisson:

$$\sigma = \sqrt{76\,941} = 277, \quad (11)$$

se va putea face uz de tabela 1.

Pentru observația suspectă raportul:

$$\frac{\nu}{\sigma} = \frac{784}{277} = 2{,}8. \quad (12)$$

Din tabela 1, pentru $N = 11$, prin interpolare, s-a dedus valoarea raportului $\frac{\nu}{\sigma} = 2{,}0.$ (13)

Întrucît $\frac{\nu}{\sigma} > 2$, abaterea observației 7 este mai mare decît cea admisă de criteriul lui Chauvenet, se elimină obținînd un $\overline{K}' = 76\,862$ impulsuri/min, corespunzător lui $N = 10$, valoare care a fost trecută în coloana 5, iar noua abatere aparentă va avea valoarea:

$$\nu = K_i - \overline{K}'. \quad (14)$$

Pentru altă observație suspectă (observația 5; $K_i = 76\,673$) va rezulta:

$$\nu = \overline{K} - K_i = 76\,862 - 76\,673 = 189 \quad (15)$$

$$\frac{\nu}{\sigma} = \frac{189}{277} = 0{,}7. \quad (16)$$

Deci $\frac{\nu}{\sigma} < 2$ și observația 5 nu se va elimina.

Abaterea standard experimentală (σ_{exp}), calculată după expresia:

$$\sigma_{exp} = \sqrt{\mu_{exp}} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (\overline{K}' - K_i}{N - 1}}, \quad (17)$$

are valoarea:

$$\sigma_{exp} = \pm \sqrt{\frac{(76\,862 - 76\,753)^2 + (76\,862 - 76\,853)^2 + \ldots + (76\,862 - 76\,914)^2}{10 - 1}}$$

Efectuînd calculele, rezultă:

$$\sigma_{exp} = \pm 90 \text{ imp/min}.$$

Aplicînd corecția de timp mort al contorului ($\tau = 2{,}04 \cdot 10^{-4}$) s-au obținut impulsurile totale care intră în contor:

$$R_t = R_m + R_m^2 \cdot \tau = \frac{76\,862}{60} + \left(\frac{76\,862}{60}\right)^2 \cdot 2{,}04 \cdot 10^{-4} \quad (18)$$

$R_t = 1\,619$ impulsuri/s $= 97\,150$ impulsuri/min, valoare care a fost trecută în coloana 7.

Numărul de impulsuri neînregistrate pentru proba 1, exprimentarea I, va fi:

$$\Delta R = 97\,150 - 76\,862 = 20\,288 \text{ impulsuri/min}. \quad (19)$$

Eroarea care s-ar face dacă nu se va ține cont de timpul mort al contorului ar avea valoarea:

$$\varepsilon = \frac{\Delta R}{R_t} = \frac{20\,288}{97\,150} \cdot 100 = 20{,}8\,\%. \quad (20)$$

Calculele sînt similare și pentru celelalte probe de la ambele experimentări, valorile cuprinse în coloanele 3, 4, 5, 6, 7 sînt mediile a 10—11 observații timp de un minut.

2. Faza de topire reducătoare în furnalul I.S.P.

Aglomeratul rezultat de pe banda de aglomerare este sitat, iar granulele de peste 25 mm se depozitează în buncăre, de unde se șarjează în furnal împreună cu cocsul metalurgic preîncălzit.

Înălțimea încărcăturii furnalului este de 11 m, iar secțiunea orizontală în zona gurilor de vînt este de 17 m^2. Temperatura de reacție în furnal este de 1 400—1 450°C, iar la vîrful furnalului de 1 020°C.

Zincul redus și volatilizat împreună cu gazele tehnologice și praful antrenat la partea superioară a furnalului trece în cele două condensatoare cu plumb, unde zincul este condensat și separat de plumb într-un sistem de separare prin răcire, iar gazele tehnologice sînt spălate cu apă în vederea reținerii prafului cu conținut de metale. Apa tehnologică trece printr-un sistem de decantoare și epurare, obținîndu-se o pulpă, denumită pulbere albastră, care este recirculată, în vederea recuperării metalelor utile.

Scoarța — partea oxidată de deasupra băii de zinc — precum și plumbul care servește la condensarea vaporilor de zinc, se reciclează.

Zgura, mata și plumbul de furnal se colectează într-un antecreuzet, la partea inferioară a cuptorului, de unde se evacuează periodic.

Pe baza măsurătorilor s-au trasat curbele activitate — timp ($R_{\text{impulsuri/min}}$ — ore de la introducerea trasorului pe banda de aglomerare).

Rezultatele celor două experimentări sînt redate în tabela 3 și graficele din figurile 2, 3, 4 și 5.

Din interpretarea tabelei și a graficelor rezultă că majoritatea indiului (75,9%), din totalul indiului existent în minereu, urmează fracțiunea plumb-furnal; 12% urmează zgura și mata, iar cantități foarte mici (0,45%) se găsesc în zinc și pulberea albastră (0,70%). Indiul care urmează scoarța (6,65%) și plumbul de condens (4,3%) se reciclează cu fracțiunea respectivă.

Din interpretarea graficului din figura 2 se constată că în cazul introducerii radioizotopului pe banda de aglomerare și trecerii aglomeratului printr-un buncăr care conține 100 t de aglomerat, activitatea maximă

Tabela 3

TABELĂ CU REPARTIȚIA INDIULUI ÎN PRODUSELE FURNALULUI, DIN TOTALUL INDIULUI EXISTENT ÎN MINEREU

Detalii / Fracțiuni	Media activității, R impulsuri / min	Media fond, R impulsuri / min	$R_m = R - R_f$, impulsuri/min	Eroarea standard exp. Poisson, impulsuri/mi	Indiul % din totalul indiului existent în minereu	Observații
Experimentarea I						
Plumb furnal	139	37	102	10	75,0	
Zgură	39	37	2	1	1,3	
Mată	52	37	15	4	11,5	
Zinc	37	37	0	0	0,0	
Pb Condens	42	37	5	2	3,9	
Scoarță	47	37	10	3	7,3	
Pulbere albastră	23,5	22	1,5	1	1,0	
Total					100,0	
Experimentarea a II-a						
Pb furnal	814	18	796	28	76,8	
Zgură + mată	143	28	115	11	11,1	S-au evacuat împreună
Zinc	32	23	9	3	0,9	
Pb condens	78	28	50	7	4,8	
Scoarță	90	28	62	8	6,0	
Pulbere albastră	22	19	3	2	0,4	
Total					100,0	
Media celor două experimentări						
Pb furnal					75,9	
Zgură + mată					12,0	
Zinc					0,45	
Pb condens					4,30	
Scoarță					6,65	
Pulbere albastră					0,70	
Total					100,0	

se obține — pentru plumbul furnal și zgură — după 14 ore de la introducerea trasorului. Pentru zinc, plumb condens și scoarță, activitatea maximă se obține după 13,5 ore, iar pentru pulberea albastră după 8 ore de la introducerea trasorului (graficul fig. 3).

Din interpretarea graficelor figurilor 4 și 5 rezultă că, în cazul trecerii trasorului printr-un buncăr care conține 20 t de aglomerat, maximul curbei pentru plumb, zgură și mată se obține după 8 ore de la introducerea trasorului pe banda de aglomerare;

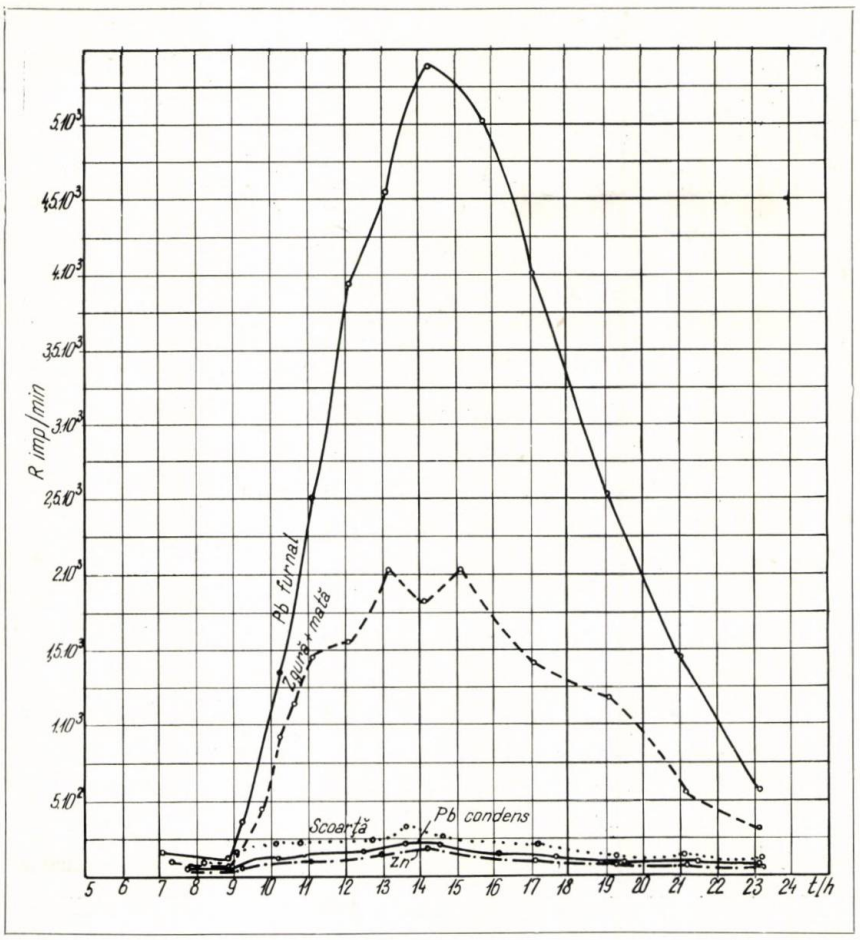


Fig. 2. Apariția In în fracțiunile furnalului. Buncherul conține 100 tone de aglomerat

Aceste maxime pot fi folosite orientativ ca timp mediu de parcurgere a indiului (a materialului) prin instalație, de la introducerea trasorului (a materialului) pe banda de aglomerare pînă la apariția lui în fracțiunile respective. Datele nu pot fi socotite ca timp de retenție a materialului prin furnal, deoarece trasorul nu a fost introdus la gura de încărcare a furnalului.

În cazul cînd trasorul se introduce la gura de încărcare a furnalului și se obține o curbă „gaussiană", timpul de retenție se poate calcula prin relația lui Guldin:

$$\bar{\tau} = \frac{\int \Lambda \cdot t \cdot dt}{\int \Lambda \, dt}, \qquad (21)$$

unde:

$\bar{\tau}$ reprezintă timpul mediu de retenție;
Λ — activitatea măsurată;
t — timpul de la introducerea trasorului.

Comportarea indiului în fracțiunile de la furnal poate fi explicată din următoarele considerente termodinamice și cinetice.

a) Reacția de formare a zincului în furnal folosită de noi în calcule este:

$$ZnO_{(s)} + C_{(s)} = Zn + CO. \qquad (22)$$

Potențialul termodinamic (variația de entalpie liberă standard a unității de reacție) între temperatura

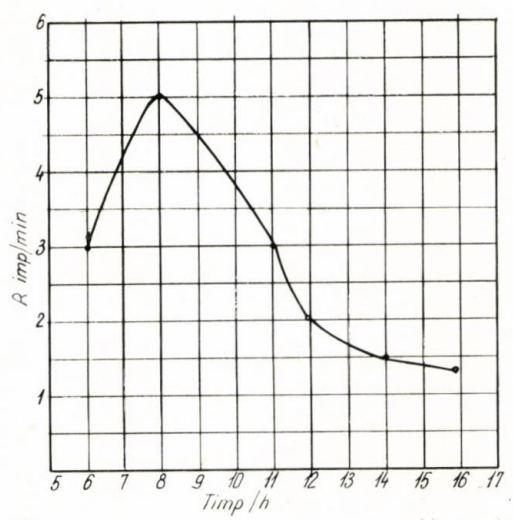


Fig. 3. Apariția In în pulberea albastră. Buncherul conține 100 tone de aglomerat

pentru zinc, plumb condens și scoarță, după 7 ore, iar pentru pulberea albastră după 6 ore și 30 min.

Este normal ca trasorul să apară mai repede în fracțiunile respective la experimentarea a doua, deoarece nivelul încărcăturii în buncăr la experimentarea a doua este mai mic ca la experimentarea I.

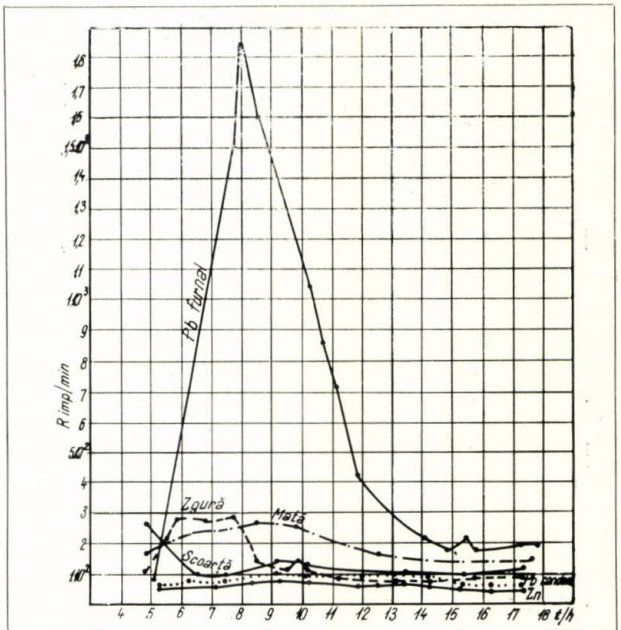


Fig. 4. Apariția In în produsele furnalului. Buncherul conține 20 tone de aglomerat

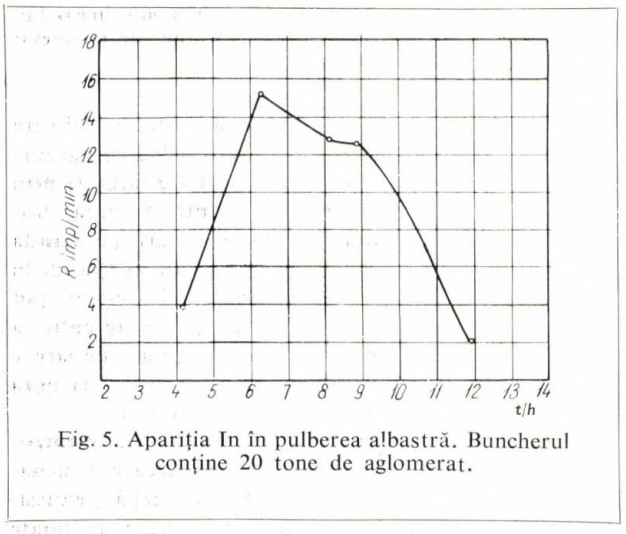


Fig. 5. Apariția In în pulberea albastră. Buncherul conține 20 tone de aglomerat.

1 180—2 000°C se poate calcula după expresia:

$$\Delta G^\circ = +88{,}774 + 9{,}06\,T \log T + 0{,}61\,\frac{T^2}{10^3} - 1{,}94\,\frac{10^5}{T} - 102{,}33\,T, \quad (23)$$

iar $\Delta G^\circ_{1\,473^\circ K} = -19\,484$ cal/mol. (24)

S-a luat pentru calcule temperatura medie din furnal: 1 200°C.

Deoarece variația de entalpie liberă standard a unității de reacție este negativă, înseamnă că sistemul degajă energie.

Aceste valori pot fi calculate și funcție de potențialele termodinamice ale componentelor sau în funcție de constanta de echilibru (K_p):

$$\Delta G^\circ_T = -RT \cdot \log K_p, \quad (25)$$

unde $R = 1{,}986$ cal/mol.

La presiuni joase, K_p se poate exprima în termeni de presiune, astfel:

$$K_{p_{CO}} = a_{CO} = P_{CO}. \quad (26)$$

Din relațiile (24) și (25) se deduce:

$$\log K_p\,(P_{CO}) = \frac{19\,484}{2{,}3\,RT} = \frac{19\,484}{4{,}575 \cdot 1\,473} = 2{,}892$$

$$P_{CO} = 779 \text{ at} = 7{,}8 \cdot 10^2 \text{ at}. \quad (27)$$

b) Reacția folosită în calcul la reducerea PbO este:

$$PbO_{(l)} + C_{(s)} = Pl_{(l)} + CO. \quad (28)$$

Potențialul termodinamic la temperatura de 1 159—1 745°C s-a calculat după relația:

$$\Delta G^\circ_T = +25\,054 + 10{,}69\,T \log T - 79{,}73\,T + 0{,}03\,\frac{T^2}{10^3} - \frac{10^5}{T}, \quad (29)$$

iar:

$$\Delta G^\circ_{1\,473} = -43\,674 \text{ cal/mol}. \quad (30)$$

Din relațiile (25) și (30) se deduce:

$$\log K_p\,(P_{CO}) = \frac{43\,674}{4{,}575 \cdot 1\,473} = 6{,}483$$

$$P_{CO} = 3{,}04 \cdot 10^6 \text{ at}. \quad (31)$$

c) Reacția de formare a indiului în furnal folosită în calcule este:

$$1/3In_2O_{3(s)} + C_{(s)} = 2/3In + CO. \quad (32)$$

Potențialul termodinamic s-a calculat după relația:

$$\Delta G^\circ_T = +45\,618{,}36 + 0{,}09\,T \log T - 51{,}296\,T + 0{,}881\,\frac{T^2}{10^3} - \frac{10^5}{T} \quad (33)$$

iar:

$$\Delta G^\circ_{1473} = -27\,722 \text{ cal/mol}. \quad (34)$$

Din relațiile (25) și (34) se deduce:

$$\log K_p\,(P_{CO}) = \frac{27\,722}{4{,}575 \cdot 1\,473} = 4{,}114$$

$$P_{CO} = 1{,}3 \cdot 10^4 \text{ at}. \quad (35)$$

Din relațiile (27), (31) și (35) rezultă că:

$$P_{CO_{(Pb)}} > P_{CO_{(In)}} > P_{CO_{(Zn)}}, \quad (36)$$

ceea ce, în final, demonstrează că în furnal se reduce întîi PbO, apoi In_2O_3 și la urmă ZnO.

Cu toate că In_2O_3 se reduce la o temperatură mult mai joasă decît ZnO și cu toate că In are o temperatură de topire mică (156°C), indiul nu se volatilizează, deoarece are o tensiune de vapori foarte mică în comparație cu tensiunea de vapori a zincului, așa cum rezultă din tabela 4 [7].

Tabela 4

In	T°_K	1 522	1,733	2 033	2 255		
	$P_{mm\ Hg}$	1	10	200	400		
Zn	T°_K	722	850	1 007	1 179	1 207	1 510
	$P_{mm\ Hg}$	1	10	100	760	1 000	10 000

Zincul, avînd o tensiune de vapori de 760 mm la temperatura de 1 179°K, începe să se volatilizeze, antrenînd în mică măsură particule de indiu. Așa se explică cantitățile mici de indiu în zinc și în pulberea albastră.

Este posibil ca indiul din zinc și din pulberea albastră să provină și din volatilizarea In_2O, care se reduce la o temperatură mai joasă decît In_2O_3. După unele date, In_2O începe să devină volatil la 600°C și are o volatilizare maximă la temperatura de 850°C, apoi volatilizarea scade cu creșterea temperaturii.

Indiul va urma fracțiunea plumb furnal (75,9%) și zgura-mata (12%). Mata este un bun colector al indiului, deoarece indiul are mare afinitate față de sulf, formînd sulfuri cu parametrii rețelei cristaline aproape de parametrii sulfurilor care intră în compoziția matei. În zgură se va găsi doar 1,3%, așa cum rezultă din tabela 2, experimentarea I. La experimentarea a II-a, zgura și mata s-au evacuat în același timp, pe aceeași gură de evacuare.

Indiul nu distilă, deoarece oxizii de In și Pb se reduc aproape în condiții similare.

În aceasta constă diferența dintre retortă și furnal.

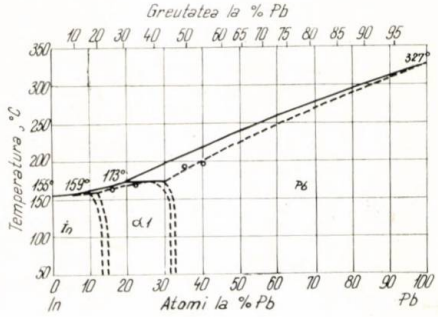


Fig. 6. Diagrama In — Pb

Se precizează că în furnal există o serie întreagă de reacții, și au fost alese acelea care ne-au dat posibilitatea să se justifice comportarea indiului în fracțiunile de la furnal.

Este posibil ca această comportare a indiului să se justifice și din următoarele considerente, așa cum rezultă din literatura de specialitate [7]:

a. Pentru unele concentrații de indiu (în special concentrații mici), se produce o mixtiune în stare lichidă, cu alte metale, în special în timpul răcirii.

b. Posibilitatea de a se forma cristale mixte izodimorfe, dintre indiu și alte metale, se explică prin formarea de peritectice conținînd cantități din ambele metale.

La punctul *a* se explică formarea aliajelor In — Zn; In — Sn; la punctul *b* se explică formarea aliajelor In — Pb; In — Mg.

c. Din analiza diagramei din figura 6 [10] reiese că se poate forma aliajul In — Pb cu două peritectice orizontale, unul la temperatura de la 150,2°C și altul la 171,9°C.

S-au făcut studii la diferite domenii de concentrații, constatîndu-se că In și Pb formează o serie continuă de soluții solide. S-a dovedit că există un echilibru peritectic între soluțille solide primare la temperatura de 154°C, adică temperatura care coincide cu punctul de topire al indiului.

Domeniul orizontalelor arată că reacțiile peritectice decurg într-un domeniu mai larg decît în condițiile de echilibru.

d. Din considerente cinetice se poate afirma că într-un amestec binar, în cazul unor valori apropiate ale razelor atomice, este posibil să se formeze soluții de concentrații mici, unul în celălalt, deci este posibilă apariția regiunilor de miscibilitate limitată:

$$R_{atom}\ (\text{In}) = 1{,}62\ \text{Å}$$

$$R_{atom}\ (\text{Pb}) = 1{,}74\ \text{Å}.$$

Razele atomice ale In și Pb au valori apropiate, iar concentrația In în minereu este foarte mică (8—18 g/t de minereu).

Concluzii

Prin experimentările cu radioizotopi s-a determinat repartiția indiului la aglomerarea I.S.P. și la produsele furnalului.

S-a demonstrat că 75,9% din totalul indiului existent în materia primă urmează fracțiunea plumb furnal, de unde se poate recupera.

S-a dat o explicație teoretică asupra comportării indiului, arătîndu-se diferența de comportare a indiului la furnalele cu cuvă față de cuptoarele cu retorte orizontale.

S-a arătat care este ordinea de reducere a oxizilor studiați în interiorul furnalului.

Bibliografie

1. Oprea, Fl., Oprea, S., și Olaru, Fl. Metalurgia plumbului, cuprului și zincului. Editura tehnică, 1965.
2. Oprea, Fl. Teoria proceselor metalurgice (metale neferoase). Editura didactică și pedagogică, București, 1966.
3. Nesmeianov, A. N. Lucrări practice de radiochimie. Editura tehnică, 1954.
4. Broda, E. și Schönfeld, T. Aplicațiile tehnice ale radioizotopilor. Editura tehnică, 1958.
5. Marcu, Gh. Chimia elementelor radioactive, Editura didactică și pedagogică, București, 1962.
6. Ciorascu, F. și Oncescu, M. Detectarea și măsurarea radiațiilor nucleare. Editura Academiei R.P.R., 1964.
7. Pascal, Nouveau traité de chimie minerale, **VI, VIII, XX.**
8. * * * Manualul inginerului chimist, **II**, p. 1 498—1 558.
9. * * * Manualul chimistului, **I**, p. 120—177.
10. Hansen, M. Constitution of binary alloys, New York, 1956.
11. Hitun, V. A. Contoare pentru radiații nucleare și dispozitive de măsurat. Editura tehnică, București, 1962.

M. Peculea

STUDII EXPERIMENTALE DE TRANSMITERE A CĂLDURII PE O INSTALAȚIE-PILOT DE SEPARARE IZOTOPICĂ

La o coloana de separare izotopică, unde procesul este caracterizat de asocierea unei distilări cu o reacție de schimb, s-a urmărit ca pe instalația-pilot, construită în vederea experimentării globale a sistemului, să se determine și cele două temperaturi: cea de distilare t_L și cea de reacție t_g, diferite ca valori, precum și coeficienții de transmitere a căldurii.

Descrierea procesului de separare și asocierea lui cu procesul termoenergetic, precum și instalația experimentală au fost descrise în lucrările anterioare [1, 2].

În figura 1 este reprezentat schematic elementul de coloană. Un film de lichid L curge în contracurent cu un gaz G saturat cu vapori V. Procesul este realizat pe o coloană în flux continuu, transportul de izotop efectuîndu-se succesiv de la lichid, prin distilare, în faza de vapori, și de aici, prin schimb catalitic, în faza gazoasă.

Pentru ca procesul să se desfășoare cu o viteză convenabilă, temperatura de reacție trebuie să fie tot timpul superioară temperaturii distilării.

În vederea realizării acestor temperaturi diferite pentru procesul de distilare, care are loc la interfața lichid — gaz, și pentru cel de schimb catalitic, care are loc la interfața gaz — solid, în elementul de coloană se introduce și se scoate concomitent căldură. Acest lucru se obține cu doi agenți de termostatare, cu temperaturile t_c și t_f constante în lungul coloanei.

Procesul de separare izotopică impune ca în lungul coloanei să nu existe un schimb de materie, ci doar unul izotopic și unul de căldură [1]. De aici rezultă condiția, specifică pentru procesul studiat, care termic reprezintă sistemul:

$$\begin{aligned} Q_c &= Q_f \\ t_c &> t_g > t_L > t_f \,. \end{aligned} \tag{1}$$

Pentru realizarea acestor condiții coloana face parte dintr-un ansamblu experimental, compus din saturator, coloană de reacție și condensator. Astfel, s-a asigurat, din punct de vedere termic, o preparare corectă a fluidelor de alimentare a coloanei, evitîndu-se orice fel de efect de capăt. Schema instalației experimentale este arătată în figura 2.

Temperaturile au fost măsurate cu rezistențe de platină de 100 ohmi și înregistrate pe potențiometre electronice automate.

Diferențele de temperatură au fost măsurate cu ajutorul a doi termistori montați în opoziție într-o punte și înregistrate pe același tip de potențiometru electronic automat, adaptat.

Clasa de precizie a instrumentelor pentru măsurarea și înregistrarea temperaturilor a fost de 0,5, lucru care a permis o precizie a determinării temperaturilor pentru domeniul experimental de 0,5°C și a

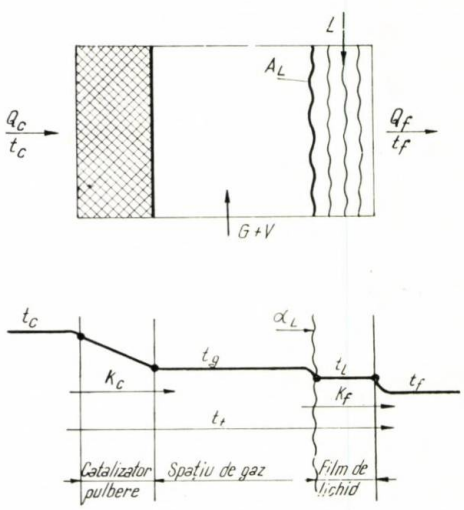


Fig. 1. Schema elementului de coloană.

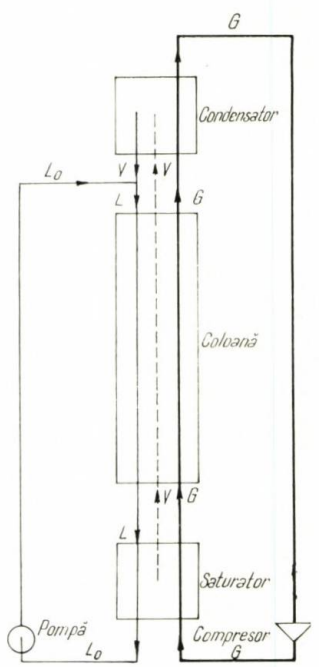


Fig. 2. Schema ansamblului experimental.

diferențelor de temperatură de 0,1°C. Înregistrările de temperatură s-au efectuat din 72 în 72 secunde.

Stabilitatea termică a ansamblului a fost de $\pm$ 0,2°C.

S-au experimentat 24 de regimuri termice. Măsurătorile s-au efectuat după ce instalația a intrat în regim stabil și a fost menținută astfel timp de o oră. Intrarea în regim stabil, adică atingerea echilibrului termodinamic, era marcată de stabilitatea diferențelor de temperatură, măsurate la intrarea și ieșirea agentului de termostatare din coloană și, respectiv, saturator, și asigurarea prin bilanțul de materie că în coloană nu se efectuează nici un fel de transport în afara celui izotopic și de căldură. În regim stabil s-a măsurat timp de 3 ore.

Cele 24 de regimuri termice formează 4 grupe, caracterizate de două debite de gaz G_1 și G_2, și de două diferențe de temperaturi Δt_1 și Δt_2, unde $\Delta t = t_c - t_f$. Pentru fiecare pereche de valori G și Δt s-a lucrat la 6 valori diferite ale temperaturii de termostatare t_f, respectiv indirect a lui t_L, temperatura filmului de lichid, care este parametrul cel mai important în funcționarea coloanei de separare [1]. Lichidul L a fost apă și gazul G hidrogen. Raportul L_0/G a fost menținut constant la valoarea unu.

Parametrii experimentali au avut valorile:

$G_1 = 0{,}1$ kmol/h;
$G_2 = 0{,}2$ kmol/h;
$\Delta t_1 = 20$°C;
$\Delta t_2 = 40$°C;
$t_f = 50—60—70—80—90—100$°C.

În diferitele secțiuni ale coloanei, temperatura t_g a fost măsurată direct, de asemenea t_c și t_f. Temperatura t_L a fost determinată din cantitatea de vapori V condensată, saturația gazului în coloană fiind dictată de temperatura filmului de lichid. În baza relației:

$$\frac{V}{G} = \frac{p_L}{p - p_L} \tag{2}$$

s-a determinat presiunea de saturație p_L și, din tabelele de vapori, t_L.

Datorită echilibrului termic dat de expresia (1) și verificat experimental [2], s-au putut determina coeficienții de transmitere de căldură independent de fluxul de căldură.

În baza ecuației (1) și conform figurii 1 se poate scrie:

$$\begin{gathered} k_c(t_c - t_g) = k_f(t_g - t_f) = k_t(t_c - t_f) \\ \alpha_g A_L(t_g - t_L) = k_f(t_g - t_f) \\ k_f = f(\alpha_g, \ldots), \end{gathered} \tag{3}$$

unde A_L este suprafața filmului de lichid.

Din ecuațiile (3) rezultă:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_f} \tag{4}$$

Tabela 1

Regim	t_f măsurat	V măsurat	G măsurat	p_L calculat	t_L din tab. de vap.	t_g măsurat	α_g	$\frac{k_c}{k_f}$	k_c	k_f	k_t
								valori medii pe regim			
$t = 20$ $G = 0{,}1$	49	0,01005	0,107	0,12879	50,47	66,4	68,73	4,99	18,15	3,64	3,03
	60,2	0,0181	0,0955	0,23899	63,56	77,2					
	69,5	0,0354	0,0997	0,39304	75,00	87,2					
	79,5	0,0565	0,0922	0,56993	84,14	96,5					
	88,2	0,131	0,104	0,83617	94,18	107,2					
	97,5	0,224	0,092	1,0632	100,80	116,7					
$t = 40$ $G = 0{,}1$	49	0,0122	0,0903	0,17853	57,21	82,8	59,80	4,72	15,4	3,27	2,70
	59,5	0,0219	0,0913	0,29019	68,08	93,1					
	69,8	0,0413	0,1004	0,43719	77,56	103,2					
	80	0,071	0,088	0,6698	88,29	112,7					
	90	0,141	0,098	0,8849	95,71	123,2					
	100	0,281	0,0985	1,124	102,37	132,7					
$t = 20$ $G = 0{,}2$	50	0,0215	0,1933	0,1501	53,60	65,3	67,87	3,1	11,1	3,59	2,71
	59,1	0,035	0,184	0,2397	63,62	75,8					
	70,3	0,0634	0,188	0,3782	74,08	85,4					
	80	0,107	0,181	0,55729	83,57	94,1					
	90,2	0,230	0,186	0,82535	93,83	104,8					
	99,9	0,5029	0,1839	1,09835	101,71	116,2					
$t = 40$ $G = 0{,}2$	50,1	0,0251	0,1916	0,17374	56,66	81,4	42,98	4,46	11,1	2,49	2,00
	59,9	0,046	0,1863	0,2970	68,44	93,1					
	70,3	0,0662	0,1901	0,38744	74,65	103,6					
	80	0,123	0,185	0,59902	85,41	111,7					
	87,3	0,186	0,1894	0,7432	91,03	123,1					
	100	0,509	0,1839	1,1089	102	134,1					
						Valori medii	60	4,32	14,13	3,27	2,66

și sistemul:

$$\frac{k_c}{k_f} = \frac{t_g - t_f}{t_c - t_g}$$

$$\frac{\alpha_g A_L}{k_f} = \frac{t_g - t_f}{t_g - t_L} \qquad (5)$$

$$k_f = \frac{\pi}{\frac{1}{\alpha_g d_g} + \frac{1}{2\lambda_L} \ln \frac{d_g}{d_e} + \frac{1}{2\lambda_{Cu}} \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_D d_i}}.$$

Sistemul (5) de trei ecuații conține trei necunoscute: k_c, k_f și α_g.

În condițiile coloanei experimentale ecuația:

$$k_f = f(\alpha_g, \ldots)$$

ia forma [3]:

$$k_f = \frac{0{,}0691 \cdot \alpha_g}{1 + 0{,}00444 \cdot \alpha_g} \qquad (6)$$

Rezultatele experimentale și de calcul sînt trecute în tabela 1.

Cunoașterea valorii coeficientului de transmitere totală a căldurii k_t permite, pentru valori date ale temperaturilor t_c și t_f, să se determine consumul de căldură al coloanei.

Este de remarcat că valoarea coeficientului de transmitere a căldurii de la gazul saturat la suprafața de lidhid α_g este în concordanță cu rezultatele experimentale ale lui Grassmann, diferența fiind sub 5% [4].

Cu ajutorul coeficienților de transmitere a căldurii k_c, k_f, α_g și suprafața A_L, temperaturile t_g și t_L pot fi exprimate în funcție de temperaturile de termostatare t_c și t_f. Astfel, din sistemul (3), pentru valorile din tabela 1 rezultă:

$$t_g = 0{,}812\ t_c + 0{,}188\ t_f \qquad (7)$$

$$t_L = 0{,}171\ t\ + 0{,}829\ t_f \qquad (8)$$

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate variațiile lui t_g și t_L în funcție de t_f, pentru cele 4 regimuri experimentale. Cu linie continuă sînt trasate variațiile expresiilor (7) și (8), valorile experimentale fiind notate prin puncte.

Se remarcă o bună concordanță între valorile calculate cu ajutorul coeficienților medii de transmitere a căldurii și cele experimentale pentru t_g și t_L.

Se poate afirma că, pentru tipul de coloană experimentat și la condiții hidrodinamice similare, expresiile (7) și (8) pot fi utilizate pentru determinarea temperaturilor specifice procesului de separare t_g și t_L, în funcție de temperaturile de termostatare t_c și t_f.

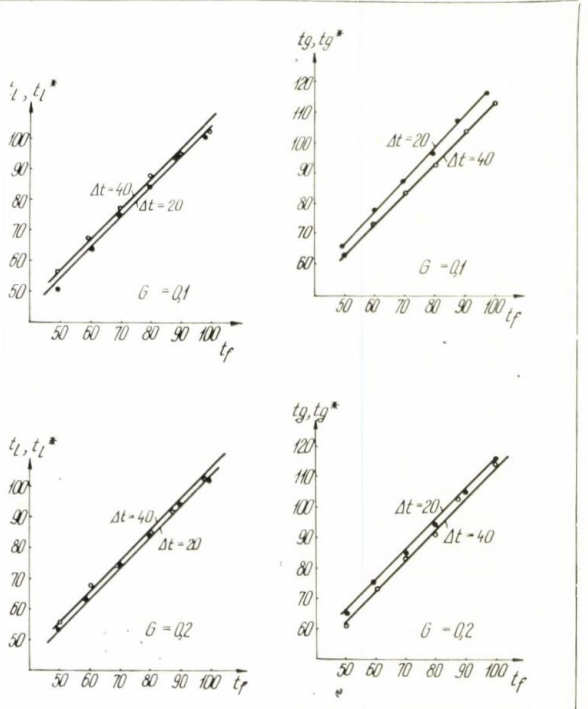


Fig. 3. Variația temperaturii t_g în baza relației (7), în corelare cu valorile t_g^* măsurate experimental.

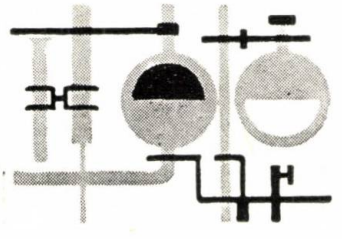
Fig. 4. Variația temperaturii t_L în baza relației (8), în corelare cu valorile t_L^* măsurate experimental.

Dificultatea măsurării temperaturii t_g și imposibilitatea măsurării, cu metode industriale, a temperaturii t_L, fac ca relațiile (7) și (8) să fie de mare utilitate, datorită faptului că măsurarea, reglarea și automatizarea temperaturilor agenților de termostatare t_c și t_f se pot realiza simplu și sigur cu metode uzuale în tehnica de laborator și industrială.

Datorită specificului fenomenului din coloana de separări izotopice s-a reușit ca pe o instalație-pilot să se determine în totalitate parametrii caracteristici procesului de transmitere a căldurii și a gradientului de temperatură în secțiunea transversală, date necesare atît lucrărilor experimentale de schimb izotopic, cît și proiectării și exploatării unor asemenea instalații.

Bibliografie

1. Peculea, M. Untersuchung des energetischen Optimums einer Isotopentrennkolonne. În: Kernenergie, nr. 9, nr. 11, 1966, p. 351–355.
2. Peculea, M., Boian M., Fătu C. Studiul experimental al comportării termoenergetice a unei instalații de separare izotopică. În: Revista de chimie, 18, nr. 9, 1967, p. 524–529.
3. * * * V.D.I. Wärmeatlas Düsseldorf, VDI Verlag, 1957.
4. Grassmann, P., Wyss, E. Bestimmung von Wärme- und Stoffübergangszahlen zwischen Dampfblase und Flüssigkeit. În: Chem. Ing. Technik, 34, nr. 11, 1962, p. 755–759.



R. Z. Tudose și Gh. Cristian

Procese de transfer în picături pulsate

I. INFLUENȚA PARAMETRILOR PULSAȚIEI ASUPRA COMPORTĂRII HIDRODINAMICE A PICĂTURILOR

Faptul că transferul de masă este puternic influențat de hidrodinamica fazelor a determinat pe mulți cercetători să caute procedee noi, cu ajutorul cărora să provoace modificări care să ducă la intensificarea procesului. Dintre acestea, procedeele oscilatorii au permis intensificări substanțiale ale transferului de masă și de căldură.

Intensificarea absorbției, de dată mai recentă, s-a făcut atît prin pulsarea fazei lichide [1, 2], cît și a fazei gazoase [3—5]. Studiile au fost efectuate cu coloane cu barbotare, coloane cu pereți udați și coloane cu umplutură.

Pulsarea fazei gazoase necesită un consum redus de energie și duce la o creștere a coeficientului total de absorbție de două pînă la trei ori [5]. Intensificarea a fost explicată prin modificările hidrodinamice provocate de pulsații atît în faza gazoasă, cît și în faza lichidă, ca urmare a interacțiunii între faze [5]. Funcție de frecvență, coeficientul total de transfer de masă prezintă un maxim care a fost atribuit unui fenomen de rezonanță [5]. Fazele pot intra în rezonanță la frecvențe diferite. La unele armonici, frecvențele se pot suprapune.

Scopul prezentei lucrări este să determine în ce măsură acționează faza gazoasă pulsată asupra fazei lichide, dacă interacțiunea dintre faze prezintă un maxim în funcție de frecvență, dacă maximul este cauzat de un fenomen de rezonanță și dacă este vorba de rezonanța fazei gazoase sau a fazei lichide. În acest scop, cercetările experimentale s-au făcut cu o singură picătură suspendată de un tub și imersată într-un mediu gazos pulsat.

Considerații teoretice

O picătură de lichid suspendată la capătul inferior al unui tub vertical poate avea diferite forme (fig. 1), în funcție de proprietățile lichidului și de volumul picăturii. Calculele efectuate de către Lohnstein [6] a arătat că profilul picăturilor de revoluție, suspendate, poate fi precizat cu ajutorul parametrului:

$$H = \frac{1}{r'}\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho}}.$$

Acest parametru, adimensional, dat de raportul între constanta lui Laplace $\sqrt{2\sigma/\rho}$ și raza de curbură de la vîrful picăturii, r', pe drept cuvînt poate fi denumit criteriul lui Lohnstein, Lh.

Pentru un anumit lichid și la o anumită temperatură, termenul de sub radical are o valoare constantă, iar raza de curbură la vîrful unei picături în creștere se micșorează. Valoarea criteriului va crește pe măsură ce crește picătura. În prima fază de creștere, o picătură are forma unei calote sferice (fig. 1, *a*), apoi se alungește, formează un gît de unde se rupe (fig. 1, *b*).

Valoarea criteriului lui Lohnstein dă indicații precise asupra profilului picăturii. Din acest punct de vedere există trei domenii limitate de următoarele valori ale criteriului: 1,80 și 2,50.

Pentru valori $Lh < 1{,}80$, raza picăturii descrește continuu spre vîrf, curba ce urmărește suprafața picăturii prezintă un punct de inflexiune, iar unghiul α (fig. 2), format de tangenta la curbă cu orizontala, are valori ce pleacă de la zero, atinge un maxim, mai mic decît $\pi/2$, apoi devine din nou zero.

În intervalul $1{,}80 < Lh < 2{,}50$, curba prezintă de asemenea un singur punct de inflexiune, picătura are o rază minimă la nivelul gîtului și una maximă

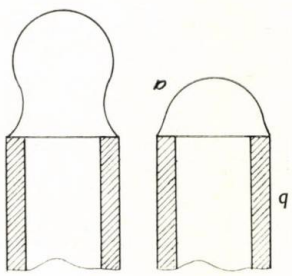


Fig. 1. Forme de picături.

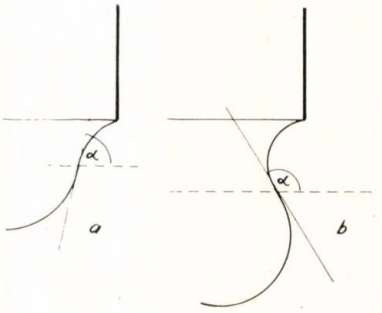


Fig. 2. Profilul picăturilor.

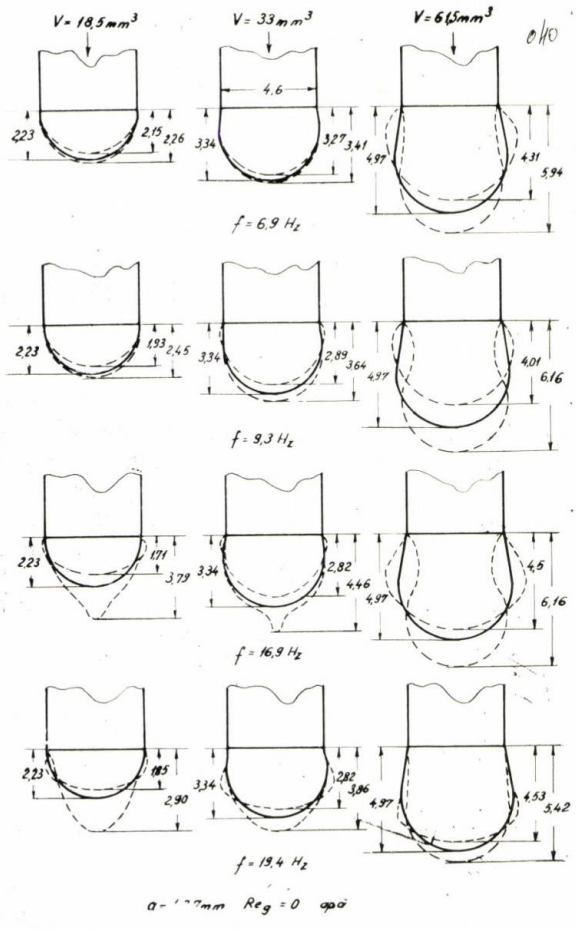


Fig. 3. Deformarea picăturilor de apă sub acțiunea pulsațiilor fazei gazoase.

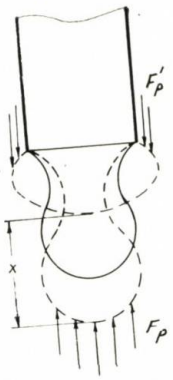


Fig. 4. Acțiunea fazei gazoase asupra picăturii.

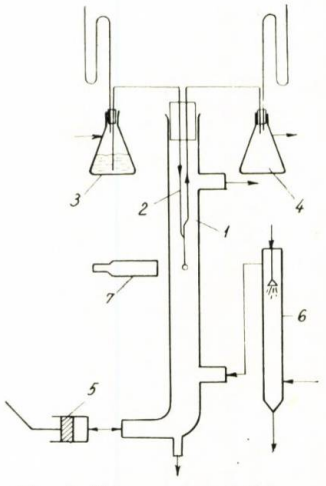


Fig. 5. Schema instalației.

la un nivel mai inferior, iar unghiul α are în extreme valoarea zero, iar valoarea maximă este mai mare de $\pi/2$.

Pentru Lh $>$ 2,50, de la nivelul gîtului în jos curba prezintă cel puțin două puncte de inflexiune.

Utilizarea criteriului lui L o h n s t e i n este legată de dificultatea măsurării razei de curbură la vîrful picăturii.

În cele ce urmează se va face o analiză a comportării picăturii și a forțelor ce acționează asupra unei picături de revoluție, suspendată de un tub și imersată într-un mediu gazos pulsat, (fig. 3).

În figură s-au reprezentat trei picături de volume diferite, în repaus (liniile pline) și deformate (liniile punctate) sub acțiunea pulsațiilor de frecvență diferită și la amplitudine constantă. Faza gazoasă pulsată acționează asupra picăturilor de lichid, care suferă comprimări și alungiri. Astfel, picături cu volume diferite, la frecvența de 16,9 Hz și amplitudinea de 43,7 mm, au suferit cele mai puternice deformații față de poziția de repaus. Pentru un lichid dat, deformațiile depind de frecvența și amplitudinea pulsațiilor și de dimensiunile picăturii.

Forțele caracteristice fenomenului studiat sînt: tensiunea superficială, greutatea picăturii și presiunea creată de curentul gazos pulsat. Presiunea rezultată prin acțiunea fazei gazoase asupra unei picături suspendate acționează în moduri foarte diferite, funcție de sensul pulsației. În cazul curentului ascendent, asupra picăturii se manifestă forța F_p, rezultată prin acțiunea directă asupra vîrfului (fig. 4).

În partea a doua a perioadei, curentul este descendent și, datorită prezenței tubului de care este suspendată picătura, acesta poate acționa numai în anumite cazuri. Atunci cînd picătura are un volum relativ mare, așa încît diametrul picăturii rezultat prin turtire depășește diametrul tubului, pe suprafața periferică, în formă de coroană, acționează forța F_p'. În cazul picăturilor mici, revenirea picăturii în poziția alungită se face numai sub acțiunea greutății. Presiunea creată de curentul gazos este proporțională cu proiecția secțiunii picăturii pe un plan perpendicular pe direcția curentului și cu viteza acestuia. Viteza depinde de amplitudinea și frecvența pulsației. De aceea studiul amănunțit al acestor doi parametri prezintă o deosebită importanță.

Partea experimentală

Pentru efectuarea experiențelor s-a folosit o instalație (fig. 5), formată dintr-un tub de sticlă *1*, cu diametrul de 17,3 mm, în care s-a introdus tubul picurător *2*, cu diametrul exterior de 4,6 mm. Alimentarea picurătorului s-a făcut cu lichid din vasul *3*, iar colectarea lichidului s-a făcut în vasul *4*. Pentru alimentarea și colectarea lichidului, cele două vase lucrau unul la presiune și altul la vid.

Pulsațiile au fost transmise la baza tubului de sticlă *1* cu ajutorul unei pompe cu membrană *5* fără supape.

Tubul picurător este format din două brațe (fig. 6). Prin brațul *1* se face alimentarea cu lichid, picătura formîndu-se la capătul inferior, șlefuit, al tubului *2*. În interiorul acestuia s-a introdus un tub metalic *3*, pentru îndepărtarea lichidului, care s-a fixat cu ajutorul unui inel de cauciuc *4*. Spre a evita ascensiunea picăturii pe pereții laterali, aceștia au fost acoperiți cu parafină.

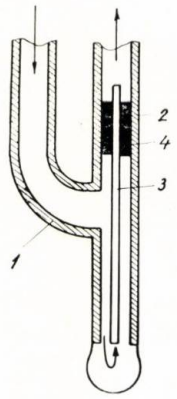


Fig. 6. Tubul picurător.

Cînd s-a lucrat cu un curent suplimentar de aer, acesta a fost saturat cu vapori de apă în dispozitivul *6*, pentru a se evita micșorarea dimensiunilor picăturii prin evaporare.

Măsurarea deformațiilor picăturilor s-a făcut cu ajutorul unui microscop *7*, prevăzut cu o scară de 1 cm gradată în 100 de părți.

Experiențele au fost făcute cu apă colorată cu 0,2% permanganat de potasiu în scopul unei mai bune citiri la microscop.

Într-o primă serie de experiențe s-a determinat dependența între volumul și lungimea picăturilor. Volumul de lichid s-a măsurat cu ajutorul unei microbiurete.

Pentru experimentare s-a procedat în felul următor: apa din vasul de presiune *3* este trecută, printr-o ramură a tubului picurător *2*, la capătul inferior, unde se formează picătura. Cu ajutorul vidului din vasul *4* picăturile pot fi aspirate prin tubul metalic, fixat axial, și trecute în vasul *4*.

Pentru evitarea erorilor experimentale, de fiecare dată, înainte de începerea determinărilor experimentale, cele două brațe ale tubului picurător au fost umplute cu lichid. S-a observat că bule foarte mici de gaz acumulate în unul din brațele tubului duc la deformații mult mai mari ale picăturilor datorită compresibilității gazului existent.

Volumul picăturilor de apă a fost cuprins între 18,5 și 61,5 mm^3.

Frecvența pulsațiilor a variat între 0 și 20 Hz, iar amplitudinea între 0 și 120 mm.

O parte din experiențe au fost efectuate prin transmiterea pulsațiilor în mediul de imersie al picăturii, iar o altă parte s-a făcut în prezența unui debit de aer ce trecea prin tubul *1*. Debitul de aer a fost variat de la 0 la 5 m^3/h.

Temperatura de lucru: 20 ± 1°C.

Sub acțiunea pulsațiilor, picăturile de lichid se deformează și oscilează între două limite. Limitele de oscilație au fost determinate cu ajutorul microscopului.

Rezultatele s-au prezentat sub forma dependenței raportului dintre deformația x a picăturii (fig. 4) și diametrul ideal d_i față de frecvența și amplitudinea pulsației.

Rezultate experimentale

Studiind deformațiile unei picături de apă sub influența pulsațiilor, la $Re_g = 0$, se observă că frecvența are o influență considerabilă. Funcție de frecvență deformațiile prezintă un maxim, (fig. 7—9).

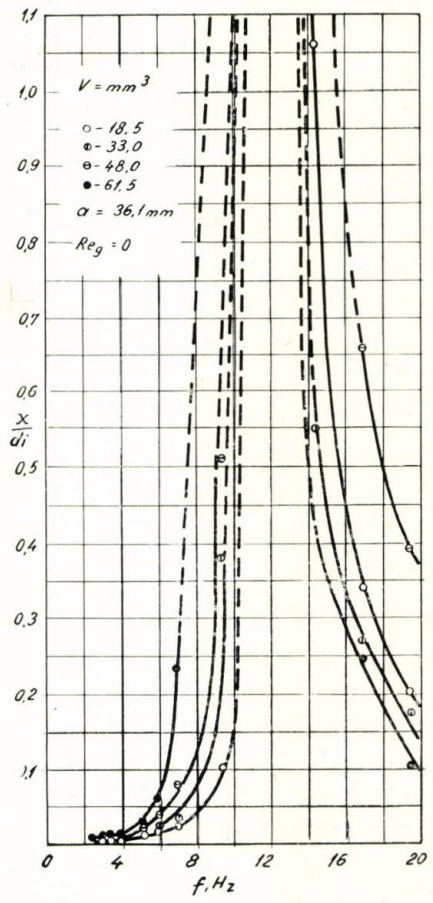


Fig. 7. Variația deformației picăturii cu frecvența pulsației. $a = 36{,}1$ mm.

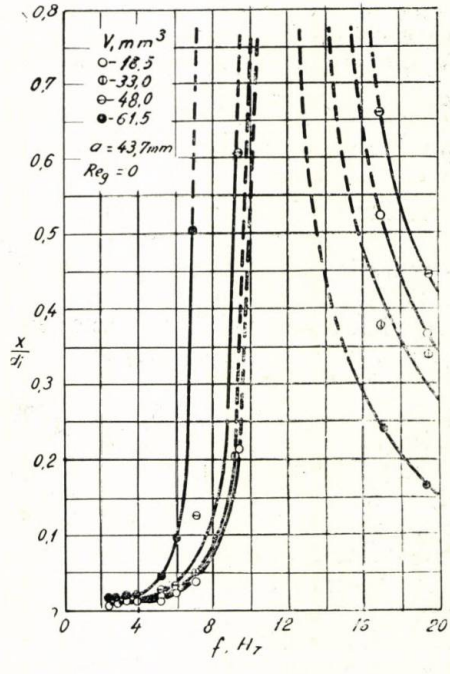


Fig. 8. Variația deformației picăturii cu frecvența pulsației. $a = 43{,}7$ mm.

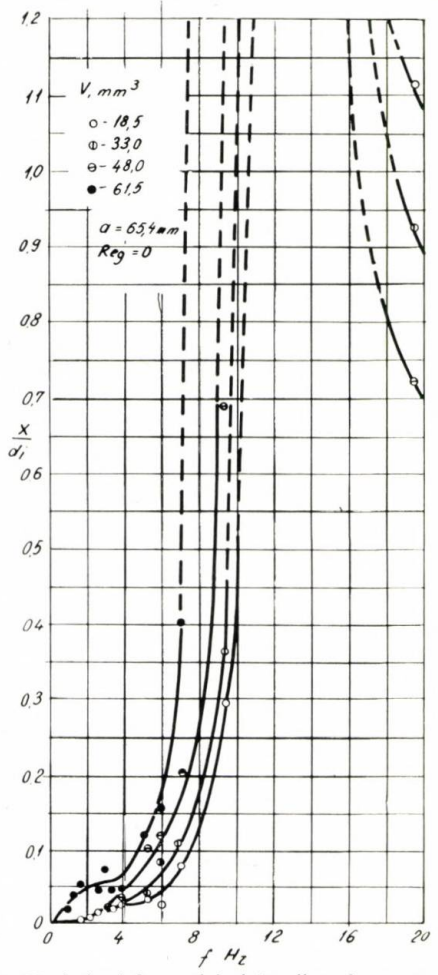


Fig. 9. Variația deformației picăturii cu frecvența pulsației. $a = 65{,}4$ mm.

În domeniul frecvențelor foarte mici, funcție de frecvență, deformația crește lent, după care urmează o creștere bruscă și apoi o scădere. De cele mai multe ori maximul nu poate fi pus în evidență, deoarece picăturile sînt rupte de faza gazoasă pulsată. Totuși, din figurile 7—9 rezultă că maximul este cuprins între 8 și 14 Hz.

La amplitudini mai mari, dependența dintre deformația picăturilor și frecvență nu a putut fi stabilită, întrucît peste frecvența de 8 Hz picăturile au fost smulse (fig. 10).

Domeniul de rupere a picăturilor este deplasat spre frecvențe mai mici o dată cu creșterea amplitudinii și a volumului.

Amplitudinea pulsației are o mare influență asupra deformației picăturilor (fig. 11 și 12). Dacă se analizează variația deformației picăturii cu amplitudinea pulsației, la frecvență constantă și volum constant, se observă o creștere accentuată a deformației. Astfel, la o frecvență de 9,3 Hz și un volum al picăturii de 18,5 mm³, deformația relativă crește de la 0,1 la 0,826, pentru o creștere a amplitudinii cu 80,4 mm.

În figura 13 se dă dependența între deformația relativă a picăturii și volumul ei. Pentru frecvențe scăzute, cînd picăturile au un volum mic, se constată o ușoară scădere a deformației, urmată de o serie de creșteri sinuoase. Pentru frecvențe mai mari, defor-

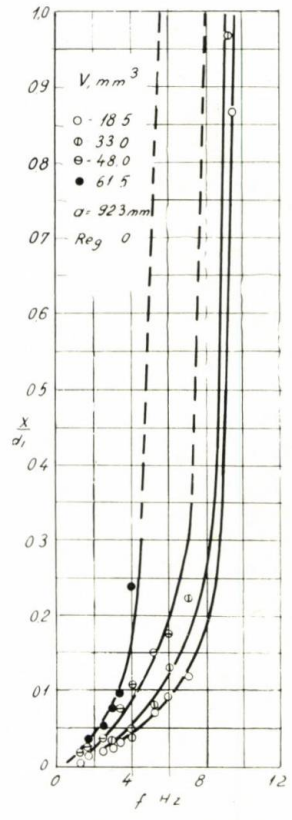


Fig. 10. Variația deformației picăturii cu frecvența pulsațiilor. $a = 92{,}3$ mm.

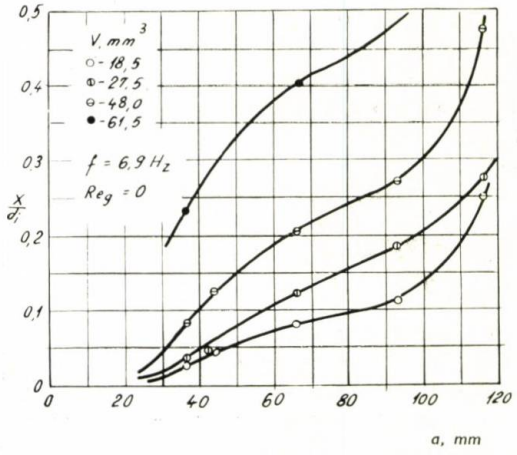


Fig. 11. Variația deformației picăturii cu amplitudinea pulsației. $f = 6{,}9$ Hz.

mațiile picăturii sînt sinuoase, prezentînd maxime și minime. Maximele, o dată cu creșterea frecvenței, sînt ușor deplasate spre domeniul volumelor mai mici.

Cercetările experimentale, pînă în prezent, au fost efectuate în absența unui curent de aer. Întrucît pentru studiile ulterioare legate de transferul de masă interesează comportarea picăturilor imersate într-o fază gazoasă pulsată, în prezența unui curent continuu de gaz, s-au continuat cercetările pe această linie.

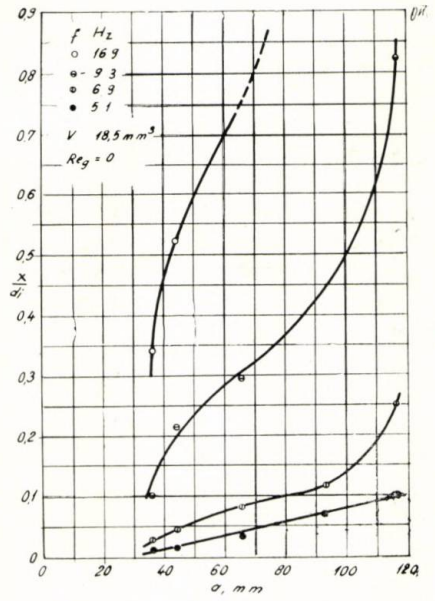


Fig. 12. Variația deformației picăturii cu amplitudinea pulsației. $V = 18{,}5$ mm³.

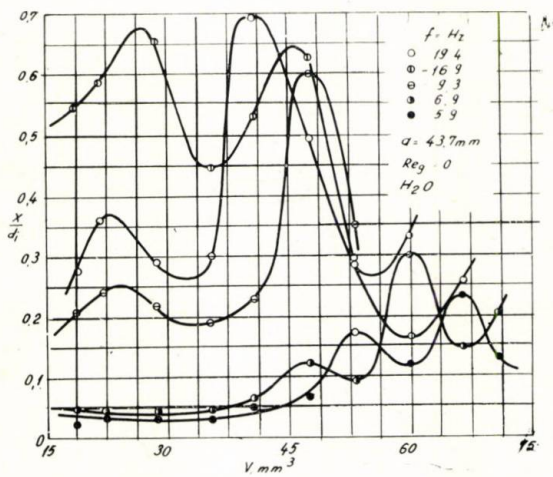


Fig. 13. Variația deformației picăturii cu volumul. $a = 43{,}7$ mm.

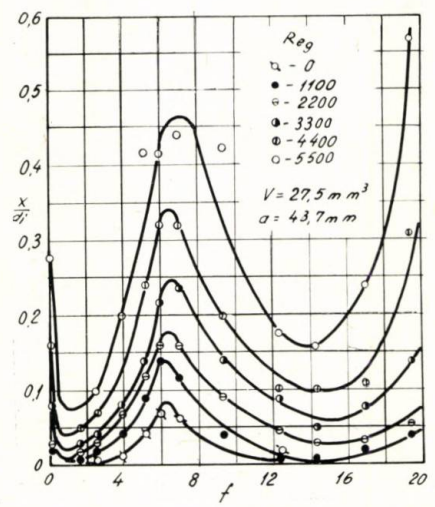


Fig. 14. Variația deformației picăturilor de apă funcție de frecvență într-un curent continuu de aer. $V = 27{,}5$ mm³.

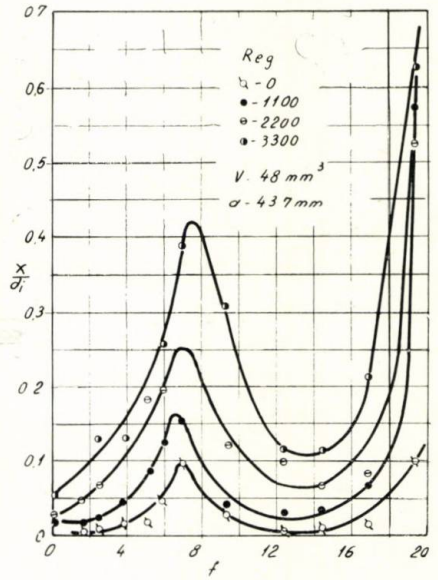


Fig. 15. Variația deformației picăturilor de apă funcție de frecvență într-un curent continuu de aer. $V = 48$ mm³.

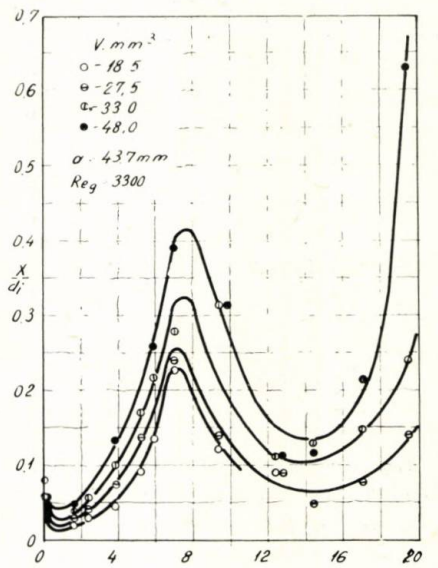


Fig. 16. Variația deformației picăturii de apă cu frecvența pulsației, în prezența unui debit continuu de aer, la diverse volume ale picăturii.

Deformarea relativă a picăturilor funcție de frecvență, în prezența unui debit de aer, prezintă o formă asemănătoare (fig. 14 și 15).

În lipsa pulsațiilor, picătura de lichid este numai comprimată de către curentul gazos. Comprimarea este cu atît mai mare cu cît crește viteza (Re_g) curentului de aer. Pulsarea fazei gazoase la frecvențe foarte mici duce la scăderea deformației, care atinge un minim în jurul frecvenței de 1 Hz. Prin creșterea continuă a frecvenței deformarea relativă crește, atingînd un maxim, descrește pînă la o valoare minimă la aproximativ 14 Hz, după care crește brusc din nou. Maximul deformațiilor se menține la frecvențe cuprinse între 6 și 8 Hz.

Deformațiile relative ale picăturilor atît în lipsa cît și în prezența unui curent suplimentar de aer cresc cu volumul picăturii (fig. 16).

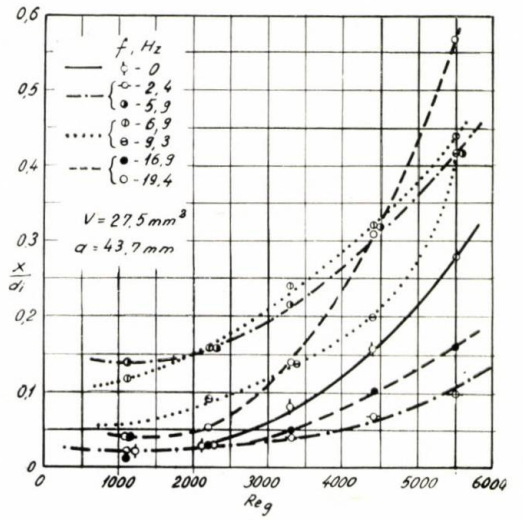


Fig. 17. Variația deformației picăturilor funcție de numărul Reynolds al fazei gazoase.

Viteza de curgere a aerului influențează substanțial asupra picăturilor de lichid (fig. 17). Pe măsură ce crește numărul Reynolds al fazei gazoase, picătura este aplatizată din ce în ce mai puternic, mergînd pînă la antrenarea pe marginile laterale ale tubului-suport.

Discuții

La contactul dintre un lichid și o suprafață solidă nasc forțe de interacțiune, care pot fi mai mari sau mai mici decît forțele de interacțiune dintre moleculele lichidului. Aceste forțe mențin picătura suspendată de suport. Dacă nu intervine nici o altă forță perturbatoare din exterior, atunci o picătură de lichid se va desprinde de suport în momentul în care greutatea va egala forțele de interacțiune solid-lichid.

În cazul în care acționează o forță din exterior, picătura poate fi desprinsă la un volum mai mic. Dacă forța are un caracter oscilator, atunci valoarea ei depinde de frecvență și de amplitudine. Din această cauză, o picătură de un volum dat nu poate fi desprinsă de forța pulsatorie exterioară decît la anumite frecvențe și amplitudini. Cînd picătura de lichid nu este desprinsă sub acțiunea pulsațiilor, ea este deformată cu o frecvență egală cu cea a forței excitatoare. Deformațiile, așa cum rezultă din figura 3, depind de frecvența și amplitudinea pulsațiilor. Astfel, la frecvența de 16,9 Hz și amplitudinea de 43,7 mm picăturile au suferit cele mai puternice deformații față de starea de repaus.

Tensiunea solid-lichid pentru un lichid și un suport dat și la o anumită temperatură este constantă. Forța opusă ca sens, greutatea picăturii, depinde de volumul ei; cu cît picătura este mai mică, cu atît tensiunea va domina mai mult asupra stării de echilibru. Forța excitatoare — la fiecare perioadă schimbîndu-și sensul — se va asocia alternativ celorlalte două forțe. Pe de altă parte, intensitatea forței excitatoare fiind diferită în cele două sensuri — mai mare în sensul tensiunii interfaciale și mai mică în sensul forței de greutate —, ar fi de așteptat ca deformarea picăturii, față de starea de repaus, să fie mai puternică în sensul turtirii decît în sensul alungirii. Experimental s-a constatat tocmai contrariul (fig. 3). Față de starea de repaus, alungirea picăturii este mai puternică decît turtirea. Acest lucru poate fi explicat pe baza inerției picăturii.

Deformația relativă a picăturilor de apă prezintă un maxim funcție de frecvența pulsațiilor transmise în faza gazoasă (fig. 7—9). Pe de altă parte, deformația prezintă mai multe maxime în funcție de volumul picăturii (fig. 13). În general, maximele pot fi explicate numai pe baza unor fenomene de rezonanță. Fiind vorba de două medii elastice: picătura — un corp deformabil — și aerul — compresibil — există posibilitatea ca ambele să intre în rezonanță.

Dacă cu ecuația $fo_g = C/4L$ se calculează frecvența de rezonanță a aerului în tub, se găsește 172 Hz, iar cu ecuația $fo_p = \frac{1}{\pi}\left(\frac{6}{3\rho_e - 2\rho_g r^3}\right)^{1/2}$ se găsește frecvența de rezonanță a picăturii în jur de 10 Hz. Rezultă că frecvența de rezonanță a gazului este mult peste limita frecvențelor cu care s-a lucrat.

În cazul pulsațiilor forțate, puternic amortizate, frecvența de rezonanță se deplasează spre domeniul frecvențelor mici [7]. După L e n e l è c h [8], rezonanța poate apărea la frecvențe sub 20 Hz. În condițiile în care s-a lucrat este posibil ca rezonanța fazei gazoase să apară la frecvențe mai mici de 20 Hz. La frecvența de rezonanță, amplitudinea pulsației are cea mai mare valoare. Deformația unei picături crescînd cu amplitudinea pulsației, este explicabil ca la rezonanță deformația să aibă valoarea maximă. Deci este evident vorba de un fenomen de rezonanță atît a fazei gazoase cît și a picăturii.

În ansamblu, fenomenul este foarte complicat, întrucît este vorba de o interacțiune între două faze, ambele capabile de a intra în rezonanță la frecvențe diferite.

Prezența unui debit de aer produce unele modificări în comportarea unei picături. Curentul de gaz, în absența pulsațiilor ($f = 0$, fig. 14), deformează picăturile de lichid cu atît mai puternic cu cît viteza (Re_g) este mai mare (fig. 14).

Prin pulsarea fazei gazoase, la frecvențe foarte mici (sub 2 Hz), în prezența unui debit de aer, deformația relativă a picăturii scade, ca apoi, la frecvențe mai mari, să crească substanțial. Frecvența la care apare maximul este cuprinsă între 6 și 8 Hz, față de 8 și 14 Hz, cît era în absența debitului suplimentar de aer.

Pulsațiile fazei gazoase produc comprimări și alungiri ale picăturii, pe cînd curentul gazos produce numai turtirea picăturilor. Aceste două efecte se suprapun și acțiunea globală depinde de viteza totală a gazului:

$$v_t = v_0 + v_m \sin \omega t$$

sau:

$$v_t = v_0 (1 + z \sin \omega t),$$

unde $z = 2 \pi af/v_0$, definit gradul de ondulare al pulsației, dă indicații asupra semnului vitezei totale din tub. Pentru $z < 1$, curgerea pulsatorie va fi cu viteze mereu pozitive, iar pentru $z > 1$, în timpul

perioadei de întîrziere se obţin valori negative ale vitezei faţă de peretele aparatului. Inversia vitezei creează condiţii pentru o acţiune mai puternică a fazei gazoase pulsate asupra picăturilor.

Deformaţia şi alungirea periodică a unei picături de lichid provoacă curenţi puternici în interiorul picăturii. Cu ajutorul microscopului s-a putut urmări traseul unei particule fine imersate în picătură. La frecvenţe şi amplitudini scăzute, cînd picătura suferă deformaţii mici, curenţii din interiorul picăturii au oarecare regularitate. Atunci cînd picătura suferă deformaţii puternice, curenţii sînt dezordonaţi, dînd impresia că apare turbulenţă şi deci se creează condiţii favorabile transferului de masă.

Concluzii

Cercetările experimentale privind influenţa parametrilor pulsaţiei asupra comportării hidrodinamice a picăturilor de apă duc la următoarele concluzii:

1. Faza gazoasă pulsată acţionează puternic asupra picăturilor de apă, acţiune ce se manifestă prin comprimarea şi alungirea acestora.

2. Funcţie de frecvenţă, deformaţia picăturilor prezintă un maxim, care a fost explicat prin apariţia unui fenomen de rezonanţă. Rezonanţa apare atît la picătură cît şi la faza gazoasă. Dominantă, însă, este rezonanţa fazei gazoase.

3. Amplitudinea pulsaţiilor are o mare influenţă asupra deformaţiei picăturii. Creşterea amplitudinii duce la creşterea deformaţiei.

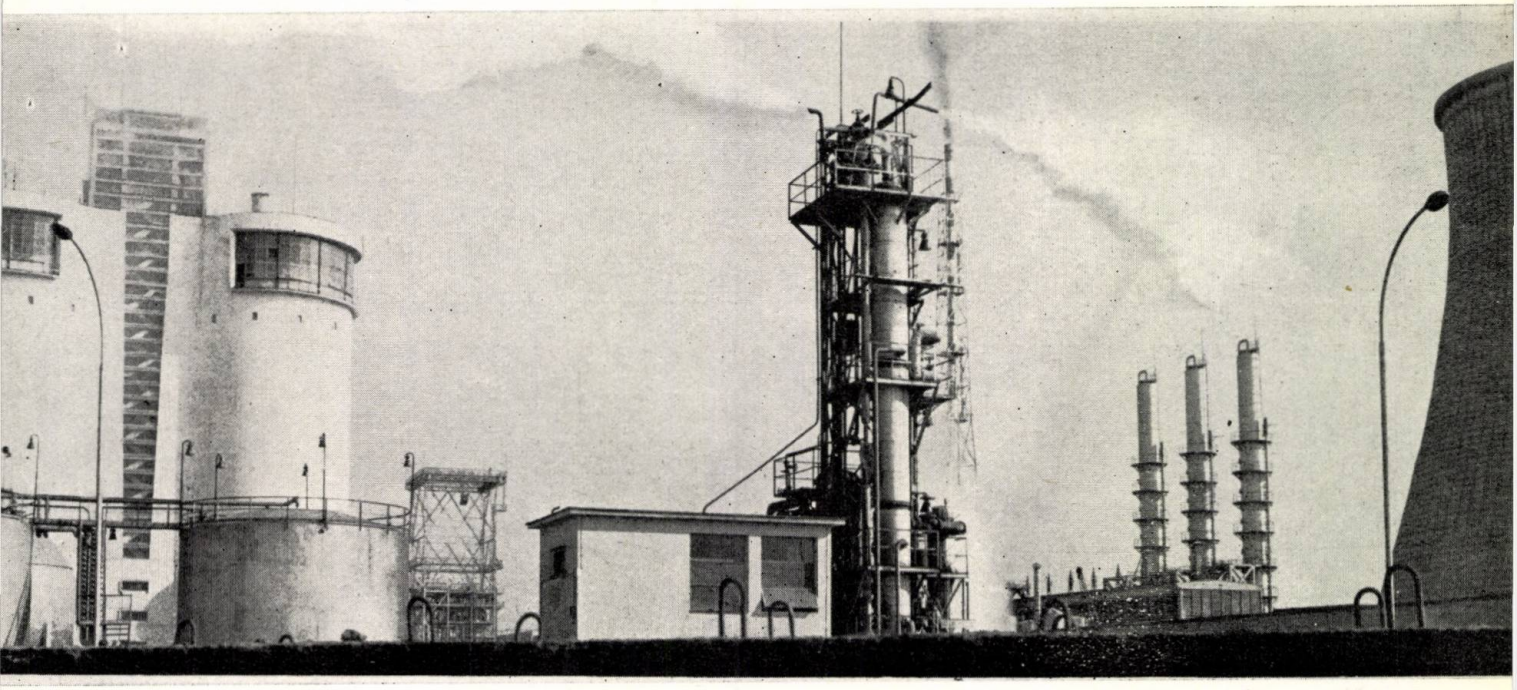
4. Viteza fazei gazoase, datorită unui debit suplimentar de aer, are influenţă asupra comportării hidrodinamice a picăturilor. În prezenţa unui debit de aer, maximul deformaţiilor se deplasează spre domeniul frecvenţelor mai mici.

Notaţii

a — amplitudinea pulsaţiilor
d_i — diametrul ideal al picăturii
f — frecvenţa pulsaţiilor
F_p — forţa creată prin acţiunea gazului asupra picăturii
H — parametru
r — raza picăturii
r' — raza picăturii la vîrf
v_0 — viteza gazului
v_t — viteza totală a gazului
V — volumul picăturii
x — deformaţia picăturii
t — timpul
z — gradul de ondulare
α — unghi
σ — tensiune superficială
ρ_e — densitatea lichidului
ρ_g — densitatea gazului
ω — frecvenţa unghiulară
Lh — criteriul lui Lohnstein
Re_g — criteriul lui Reynolds raportat la faza gazoasă

Bibliografie

1. Bretsznajder, S. şi Pasink, W. Bull. Acad. Pol. Sci., Série Sci. Chim. Géol. Géogr., **VII**, 8, 1959, p. 591.
2. Harbaum, K. L. şi Haughton, G. În: Chem. Eng. Sci., **13**, 1960, p. 90.
3. Tudose, R. Z. În: Rev. chim., Bucureşti, **13**, nr. 7, 1962, p. 425.
4. Bratu, E. A. şi Tudose, R. Z. În: Rev. Roum. Chim., **11**, nr. 5, 1966, p. 607.
5. Tudose, R. Z. În: Rev. Roum. Chim., **11**, nr. 5, 1966, p. 621.
6. Bouasse, H. Capillarité. Phénomènes superficiels. Paris, 1924, p. 265.
7. Bădărău, E. şi Grumăzescu, M. Bazele acusticii moderne, Bucureşti, Ed. Acad. R.P.R., 1961.
8. Lemlich, R. În: Chem. Eng., **15**, 1961, p. 171.



Combinatul chimic Tg. Mureş — vedere generală.

V. V. Jinescu

ASUPRA UNOR ASPECTE ALE CURGERII NEIZOTERME PRIN CONDUCTE ŞI CANALE CU SECŢIUNE VARIABILĂ

1. Generalităţi

Curgerea neizotermă a fluidelor prin canale şi conducte cu secţiune variabilă se întîlneşte în unele probleme de inginerie chimică. Practic, orice curgere a unui fluid este neizotermă. Din punctul de vedere al suprafeţei prin interiorul căreia se produce curgerea neizotermă a fluidului se disting: suprafeţe încălzite cu acelaşi flux de căldură pe întreg perimetrul secţiunii transversale şi suprafeţe mixte din punct de vedere termic, care pe o porţiune a perimetrului secţiunii transversale sînt încălzite, pe o altă porţiune sînt răcite şi pe o a treia porţiune sînt neutre. Drept caz general al curgerii fluidelor poate fi considerată curgerea neizotermă a unui fluid printr-un canal sau o conductă cu secţiune variabilă, de formă oarecare, cu suprafaţă mixtă din punct de vedere termic, atunci cînd la intrarea în conductă „fluidul" se prezintă sub formă solidă de granule sau pulbere, care pe parcursul traiectoriei îşi schimbă starea, devenind fluid propriu-zis, începînd abia de la o anumită temperatură. Caracterul de generalitate al acestui caz se lărgeşte dacă, de exemplu, canalul sau conducta se înfăşoară elicoidal pe un corp de revoluţie.

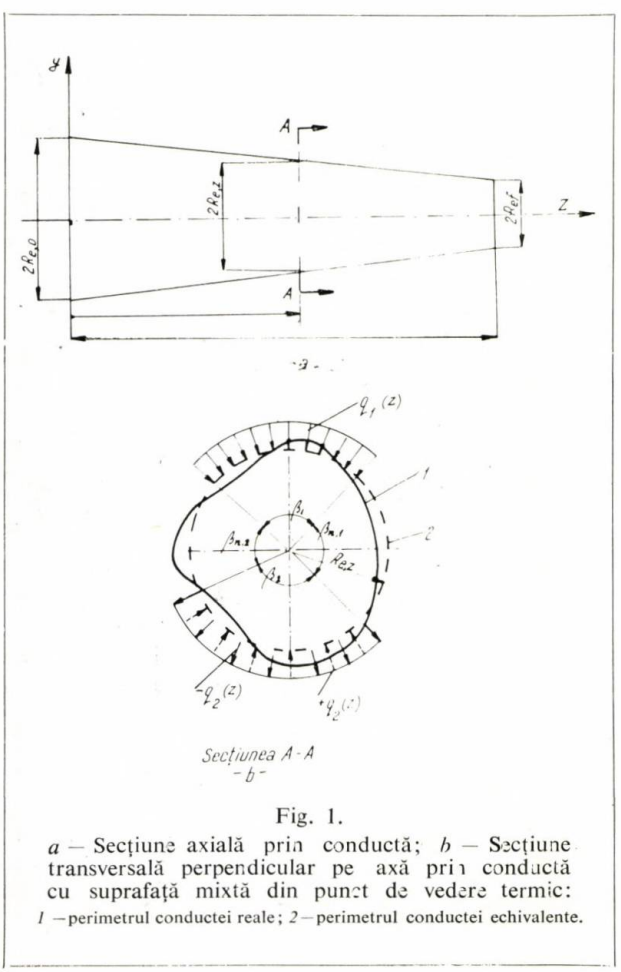


Fig. 1.
a — Secţiune axială prin conductă; *b* — Secţiune transversală perpendicular pe axă prin conductă cu suprafaţă mixtă din punct de vedere termic: *1* — perimetrul conductei reale; *2* — perimetrul conductei echivalente.

2. Timpul de reţinere

a. *Timpul de reţinere din punctul de vedere al regimului termic*

Studiul timpului de reţinere sau al duratei de încălzire la curgerea neizotermă prin conducte şi canale cu secţiune variabilă în cazul suprafeţelor mixte din punct de vedere termic [1] a permis deducerea următoarei relaţii a timpului de reţinere,

$$t_r = \frac{180 \cos\gamma}{\beta_1} \int_{T_0}^{T_f} \frac{\rho(T) \times c_p(T)}{q(z)} \times \times \frac{R_{e,0} - z \times \operatorname{tg}\gamma}{\psi(z)} \times \mathrm{d}T, \qquad (1)$$

în care (fig. 1):

$$\psi(z) = 1 + \frac{q^*(z)}{q(z)} \times \frac{\beta_2}{\beta_1} + \frac{q_f(z)}{q(z)} \times \frac{\Sigma\beta_n}{\beta_1} \qquad (2)$$

$$\left.\begin{aligned} q(z) &= q_1(z) + q_f(z) \\ q^*(z) &= \pm q_2(z) + q_f(z) \\ \beta_1 + \beta_2 + \Sigma\beta_n &= 360^\circ \\ R_{e,0} &= \frac{2 \times S_0}{P_0} \\ R_{e,z} &= R_{e,0} - z \times \operatorname{tg}\gamma. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Relaţia (1) stabileşte timpul de reţinere necesar unei anumite creşteri a temperaturii fluidului la curgerea acestuia prin conductă sau canal. Condiţiile care au permis obţinerea relaţiei (1) sînt condiţii termice.

b. *Timpul de reținere din punctul de vedere al regimului hidrodinamic*

Sub aspect hidrodinamic, timpul de reținere se calculează considerînd curgerea izotermă:

$$t_r = \int_0^z \frac{dz}{w_z} . \tag{4}$$

Se consideră variația ariei transversale dată de o ecuație de forma următoare:

$$S_z = S_0 (1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2), \tag{5}$$

în care:

C_1 și C_2 sînt niște constante care rezultă după cum urmează:

$$\left.\begin{aligned} S_z &= \pi \times R_{e,z}^2 = \pi \times (R_{e,0} - z \operatorname{tg}\gamma)^2 \\ S_z &= \pi \times R_{e,0}^2 \left(1 - 2 \frac{\operatorname{tg}\gamma}{R_{e,0}} z + \frac{\operatorname{tg}^2\gamma}{R_{e,0}^2} z^2\right) \\ C_1 &= 2 \frac{\operatorname{tg}\gamma}{R_{e,0}} \\ C_2 &= \frac{\operatorname{tg}^2\gamma}{R_{e,0}^2} = \frac{C_1^2}{4} \\ S_0 &= \pi \times R_{e,0}^2 . \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Ținîndu-se seama de faptul că în lungul traiectoriei materialul își schimbă starea, trecînd de la forma granulară sau de pulbere la fluid și avîndu-se în vedere și compresibilitatea materialului ajuns în stare fluidă, se deduce expresia vitezei w_z din ecuația de continuitate a debitului gravimetric:

$$\rho_z \times w_z \times S_z = \rho_0 \times w_0 \times S_0 . \tag{7}$$

Din relațiile (4), (5) și (7) se obține:

$$dt_r = \frac{1}{w_0} \times \frac{\rho_z}{\rho_0} (1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2) \times dz, \tag{8}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{G}{V_m + V_g} \\ \rho &= \frac{G}{V_m} \\ \rho_z &= \frac{\rho}{1 + \beta \times \Delta T_z} . \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Este cunoscut că fracția de goluri reprezintă raportul dintre volumul golurilor și volumul total ocupat de materialul granular:

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_m + V_g} . \tag{10}$$

Din relațiile (9) și (10) rezultă pe rînd:

$$\rho_0 (V_m + V_g) = \rho V_m$$

$$\frac{V_g}{V_m} = \frac{\rho}{\rho_0} - 1$$

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \tag{11}$$

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \varepsilon_g . \tag{12}$$

Din relațiile (9) și (12) se obține:

$$\frac{\rho_z}{\rho_0} = \frac{1}{1 - \varepsilon_g} \times \frac{1}{1 + \beta \times \Delta T_z} . \tag{13}$$

Relația (8) devine:

$$dt_r = \frac{1}{w_0} \times \frac{1}{1 - \varepsilon_g} \times \frac{1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2}{1 + \beta \times \Delta T_z} dz \tag{14}$$

unde:

$$\Delta T_z = T_z - T_0 = \Lambda_z \times z$$

și:

$$\Lambda_z = \frac{dT}{dz} .$$

Din punct de vedere hidrodinamic, timpul de reținere:

$$t_r = \frac{1}{w_0 (1 - \varepsilon_g)} \times \int_0^z \frac{1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2}{1 + \beta \times \Lambda_z \times z} \times dz, \tag{15}$$

depinde de condițiile inițiale (la intrarea în canal), de modul de variație a ariei secțiunii transversale, de lungimea canalului și de unele proprietăți termice ale materialului.

3. Regimul termic

Din relația (1) a timpului de reținere

$$dt_r = \frac{180 \times \cos\gamma}{\beta_1} \times \frac{\rho(T) \times c_p(T)}{q(z)} \times \frac{R_{e,o} - z \operatorname{tg}\gamma}{\psi(z)} \times dT, \tag{16}$$

în care $\rho(T)$ și $c_p(T)$ depind de temperatura de la cota z. Acum relațiile (14) și (16) împreună cu relația (13) permit calculul fluxului de căldură total necesar la cota z:

$$q(z) = w_0 \times \rho_0 \times \frac{180 \times \cos\gamma}{\beta_1 \times \psi(z)} \times x \frac{R_{e,o} - z \times \operatorname{tg}\gamma}{(1 - C_1 z + C_2 \times z^2)} \times c_p(T) \times \Lambda_z, \tag{17}$$

în care s-a ținut seama că $\rho(T) = \rho_z$, iar $c_p(T) = c_p(z)$, întrucît $T = T(z)$.

Fluxul de căldură total necesar în orice secțiune a conductei depinde de condițiile inițiale, de proprietățile fizice și termice ale materialului, de caracterul termic al suprafeței laterale și de geometria conductei.

Prin calculul fluxului de căldură total necesar cu relația (17), în urma aprecierii valorii fluxului de căldură echivalent datorită frecării, rezultă valoarea necesară a fluxului de căldură al încălzirii exterioare la cota z;

$$q_1(z) = q(z) - q_f(z). \tag{18}$$

În situațiile cînd se cunoaște variația raportului

$$\frac{q_f(z)}{q_1(z)} = \chi(z) \tag{19}$$

în funcție de un parametru, se obține:

$$q_1(z) = \frac{q(z)}{1 + \chi(z)} \tag{20}$$

Din relația (20), cunoscînd coeficientul parțial de transfer de căldură, rezultă temperatura necesară a peretelui conductei. Pentru materialele termoplastice, valorile pentru $\chi(z)$ se pot deduce din datele experimentale prezentate în lucrarea [2].

Trebuie observat că în relațiile anterioare fluxul de căldură al răcirii exterioare, cît și fluxul de căldură echivalent datorită frecării nu apar prin valoarea lor, ci sub forma adimensională de mărimi raportate la fluxul de căldură al încălzirii exterioare. Din punct de vedere practic aceasta constituie un avantaj pentru desfășurarea calculelor.

Modul de calcul prezentat permite stabilirea regimului termic în lungul canalului, astfel încît să avem o anumită curbă de variație a temperaturii de la intrare, cînd $z = 0$ și $T = T_0$, pînă la ieșirea din canal, la $z = Z$ și $T = T_f$. *Din relația (17) rezultă necesitatea încălzirii diferențiate a zonelor, care să urmărească transformările fizico-termice ale fluidului.*

4. Lungimea necesară a conductei sau canalului

Pentru o conductă cu raza inițială și modulul de variație al ariei secțiunii transversale cunoscute, se poate stabili lungimea necesară unei anumite încălziri, în cazul cînd prin conductă trece un material cu proprietăți cunoscute, iar regimul termic este impus de unele considerente care nu se discută aici. Lungimea necesară a conductei sau canalului rezultă în acest caz din următoarea relație:

$$Z = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{\Lambda_z}, \tag{21}$$

în care Λ_z rezultă din relația (17):

$$\Lambda_z = \frac{q(z)}{\rho_0 \times w_0 \times c_p(T)} \times \frac{\beta_1 \times \psi(z)}{180 \times \cos\gamma} \times \times \frac{1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2}{R_{e_{10}} - z \times \operatorname{tg}\gamma}. \tag{22}$$

Întrucît relația (21) este dificil de integrat, practic calculul se face pe incremente, urmînd a se însuma valorile obținute:

$$Z = \sum_{\varkappa} \left(\frac{\Delta T_z}{\Lambda_z} \right)_{\varkappa}. \tag{23}$$

În cazul cînd conducta se înfășoară pe un corp de revoluție cu lungimea axială L sub un unghi constant φ:

$$L = Z \sin \varphi. \tag{24}$$

În această situație, dacă φ variază pe porțiuni:

$$L = \sum_{\varkappa} \left(\frac{\Delta T_z}{\Lambda_z} \times \sin \varphi_z \right)_{\varkappa}. \tag{25}$$

Relațiile anterioare permit calculul lungimii necesare a conductei rectilinii sau a celei înfășurate, în cazul curgerii neizoterme a unui fluid de formă generală la regim termic stabilit.

5. Exemplu de calcul

Printr-o conductă cu secțiune transversală circulară, avînd:

$$Z = 50 \text{ m}$$
$$R_0 = 0{,}2 \text{ m}$$
$$R_f = 0{,}05 \text{ m},$$

trece un pseudofluid, care în secțiunea de intrare este în stare granulară, avînd;

$$T_0 = 30°\text{C},$$
$$\rho_0 = 400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$
$$w_0 = 0{,}1 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Schimbarea de stare are loc pe un interval de temperatură în jurul temperaturii de 120°C. La ieșirea din conductă, fluidul trebuie să aibă $T_f = 330°\text{C}$. Distribuția fluxurilor de căldură pe perimetrul unei secțiuni transversale are aceeași formă în tot lungul conductei, cu:

$$\beta_1 = 160°$$
$$\beta_2 = 100°$$
$$\Sigma\beta_n = \beta_{n,1} + \beta_{n,2} = 100°.$$

Se cere, de exemplu, calculul fluxului de căldură total necesar la cota $z = 30$ m, dacă aici fluidul are, conform curbei de variație a temperaturii:

$$T_z = 230°\text{C}$$

și

$$c_{p,z}(T) = 1\,900 \frac{\text{J}}{\text{kg. grd.}}$$
$$\rho_z = 650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$
$$\Lambda_z = 10 \frac{\text{grd}}{\text{m}},$$

iar,

$$\frac{q^{\star}_{(z)}}{q_z} = 0{,}2$$
$$\chi_{(z)} = 2{,}5.$$

Pentru a-l calcula pe $q_{(z)}$, se va determina în prealabil valorile mărimilor care intervin în relația de calcul:

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{R_0 - R_f}{Z} = \frac{0{,}2 - 0{,}05}{50} = 0{,}003$$
$$\cos\gamma \approx 1$$
$$\frac{q_f(z)}{q(z)} = \frac{\chi(z)}{1 + \chi(z)} = \frac{2{,}5}{1 + 2{,}5} \approx 0{,}7146$$
$$\psi(z) = 1 + 0{,}2 \times \frac{100}{160} + 0{,}7146 \times \frac{100}{160} = 1{,}572$$
$$C_1 = 2 \times \frac{\operatorname{tg}\gamma}{R_0} = 2 \times \frac{0{,}003}{0{,}2} = 3 \times 10^{-2}$$
$$C_2 = \frac{C_1^2}{4} = 2{,}25 \times 10^{-4}.$$

Din relația (17) la $z = 30$ m rezultă:

$$q(z) = 0{,}1 \times 400 \times \frac{180 \times 1}{160 \times 1{,}572} \times \times \frac{0{,}2 - 30 \times 0{,}003}{1 - 3 \times 10^{-2} \times 30 + 2{,}25 \times 10^{-4} \times 30^2} \times \times 1\,900 \times 10 = 19{,}72 \times 10^4 \frac{\text{w}}{\text{m}^2}.$$

Din relația (20), cunoscînd coeficientul parțial de transfer de căldură, rezultă temperatura necesară a peretelui conductei. Pentru materialele termoplastice, valorile pentru $\chi(z)$ se pot deduce din datele experimentale prezentate în lucrarea [2].

Trebuie observat că în relațiile anterioare fluxul de căldură al răcirii exterioare, cît și fluxul de căldură echivalent datorită frecării nu apar prin valoarea lor, ci sub forma adimensională de mărimi raportate la fluxul de căldură al încălzirii exterioare. Din punct de vedere practic aceasta constituie un avantaj pentru desfășurarea calculelor.

Modul de calcul prezentat permite stabilirea regimului termic în lungul canalului, astfel încît să avem o anumită curbă de variație a temperaturii de la intrare, cînd $z = 0$ și $T = T_0$, pînă la ieșirea din canal, la $z = Z$ și $T = T_f$. *Din relația (17) rezultă necesitatea încălzirii diferențiate a zonelor, care să urmărească transformările fizico-termice ale fluidului.*

4. Lungimea necesară a conductei sau canalului

Pentru o conductă cu raza inițială și modulul de variație al ariei secțiunii transversale cunoscute, se poate stabili lungimea necesară unei anumite încălziri, în cazul cînd prin conductă trece un material cu proprietăți cunoscute, iar regimul termic este impus de unele considerente care nu se discută aici. Lungimea necesară a conductei sau canalului rezultă în acest caz din următoarea relație:

$$Z = \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{\Lambda_z}, \tag{21}$$

în care Λ_z rezultă din relația (17):

$$\Lambda_z = \frac{q(z)}{\rho_0 \times w_0 \times c_p(T)} \times \frac{\beta_1 \times \psi(z)}{180 \times \cos\gamma} \times \times \frac{1 - C_1 \times z + C_2 \times z^2}{R_{e_{10}} - z \times \operatorname{tg}\gamma}. \tag{22}$$

Întrucît relația (21) este dificil de integrat, practic calculul se face pe incremente, urmînd a se însuma valorile obținute:

$$Z = \sum_{\varkappa} \left(\frac{\Delta T_z}{\Lambda_z} \right)_{\varkappa}. \tag{23}$$

În cazul cînd conducta se înfășoară pe un corp de revoluție cu lungimea axială L sub un unghi constant φ:

$$L = Z \sin \varphi. \tag{24}$$

În această situație, dacă φ variază pe porțiuni:

$$L = \sum_{\varkappa} \left(\frac{\Delta T_z}{\Lambda_z} \times \sin \varphi_z \right)_{\varkappa}. \tag{25}$$

Relațiile anterioare permit calculul lungimii necesare a conductei rectilinii sau a celei înfășurate, în cazul curgerii neizoterme a unui fluid de formă generală la regim termic stabilit.

5. Exemplu de calcul

Printr-o conductă cu secțiune transversală circulară, avînd:

$$Z = 50 \text{ m}$$
$$R_0 = 0{,}2 \text{ m}$$
$$R_f = 0{,}05 \text{ m},$$

trece un pseudofluid, care în secțiunea de intrare este în stare granulară, avînd;

$$T_0 = 30°\text{C},$$
$$\rho_0 = 400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$
$$w_0 = 0{,}1 \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Schimbarea de stare are loc pe un interval de temperatură în jurul temperaturii de 120°C. La ieșirea din conductă, fluidul trebuie să aibă $T_f = 330°\text{C}$. Distribuția fluxurilor de căldură pe perimetrul unei secțiuni transversale are aceeași formă în tot lungul conductei, cu:

$$\beta_1 = 160°$$
$$\beta_2 = 100°$$
$$\Sigma\beta_n = \beta_{n,1} + \beta_{n,2} = 100°.$$

Se cere, de exemplu, calculul fluxului de căldură total necesar la cota $z = 30$ m, dacă aici fluidul are, conform curbei de variație a temperaturii:

$$T_z = 230°\text{C}$$

și

$$c_{p,z}(T) = 1\,900 \frac{\text{J}}{\text{kg. grd.}}$$
$$\rho_z = 650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$
$$\Lambda_z = 10 \frac{\text{grd}}{\text{m}},$$

iar,

$$\frac{q^{\star}_{(z)}}{q_z} = 0{,}2$$
$$\chi_{(z)} = 2{,}5.$$

Pentru a-l calcula pe $q_{(z)}$, se va determina în prealabil valorile mărimilor care intervin în relația de calcul:

$$\operatorname{tg}\gamma = \frac{R_0 - R_f}{Z} = \frac{0{,}2 - 0{,}05}{50} = 0{,}003$$
$$\cos\gamma \approx 1$$
$$\frac{q_f(z)}{q(z)} = \frac{\chi(z)}{1 + \chi(z)} = \frac{2{,}5}{1 + 2{,}5} \approx 0{,}7146$$
$$\psi(z) = 1 + 0{,}2 \times \frac{100}{160} + 0{,}7146 \times \frac{100}{160} = 1{,}572$$
$$C_1 = 2 \times \frac{\operatorname{tg}\gamma}{R_0} = 2 \times \frac{0{,}003}{0{,}2} = 3 \times 10^{-2}$$
$$C_2 = \frac{C_1^2}{4} = 2{,}25 \times 10^{-4}.$$

Din relația (17) la $z = 30$ m rezultă:

$$q(z) = 0{,}1 \times 400 \times \frac{180 \times 1}{160 \times 1{,}572} \times \times \frac{0{,}2 - 30 \times 0{,}003}{1 - 3 \times 10^{-2} \times 30 + 2{,}25 \times 10^{-4} \times 30^2} \times \times 1\,900 \times 10 = 19{,}72 \times 10^4 \frac{\text{w}}{\text{m}^2}.$$

Fluxul de căldură necesar al încălzirii exterioare pe perimetrul corespunzător unghiului β_1 se obţine din relaţia (20):

$$q_1(z) = \frac{q(z)}{1 + \chi(z)} = \frac{19{,}72 \times 10^4}{1 + 2{,}5} = 5{,}64 \times 10^4 \frac{W}{m^2},$$

valoare practic acceptabilă.
Întrucît local (la $z = 30$ m)

$$\left.\begin{aligned} q_1(z) &= \alpha_z \times \Delta T, \\ \Delta T &= T_{p,z} - T_z = \frac{q_1(z)}{\alpha_z}. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

rezultă:

Pentru fluidul considerat, la $T_z = 230°C$ şi la:

$$w_z = \frac{\rho_0}{\rho_z} \times \frac{S_0}{S_z} \times w_0 = \frac{400}{650} \times$$

$$\times \frac{1}{1 - 3 \times 10^{-2} \times 30 + 2{,}25 \times 10^{-4} \times 30^2} \times$$

$$\times 0{,}1 = 0{,}203 \frac{m}{s},$$

rezultă din alte considerente $\alpha_z = 520 \frac{W}{m^2 \cdot grd.}$.

Din cele menţionate se obţine temperatura necesară a peretelui conductei la cota $z = 30$ m:

$$T_{p,z} = T_z + \frac{q_1(z)}{\alpha_z} = 230 + \frac{5{,}64 \times 10^4}{520} = 338{,}4°C.$$

Dacă în cursul curgerii prin conductă fluidul nu suferă amestecare de omogenizare sau dacă conductibilitatea termică a fluidului este foarte mică, atunci pe diametrul conductei va exista un pronunţat gradient de temperatură. Se observă din cele menţionate că există posibilitatea de a calcula şi încălzi diferenţiat diferitele zone ale conductei.

6. Concluzii

1. Relaţiile stabilite permit calculul timpului de reţinere la curgerea izotermă, cît şi la curgerea neizotermă a fluidelor sau a materialelor care sînt alimentate în stare solidă (granule sau pulbere), urmînd a fi evacuate în stare fluidă la o anumită temperatură.

2. Din relaţiile (17 — 20) şi (26) se poate stabili alura curbei de variaţie a temperaturii în lungul conductei în cazul unui regim termic cunoscut. De asemenea, este posibil să se stabilească regimul termic astfel încît să avem alura dorită a curbei de variaţie a temperaturii. Aceasta corespunde cerinţei ca, în cazul materialelor termolabile, alura curbei de variaţie a temperaturii să fie corespunzătoare proprietăţilor de stabilitate termică a materialului, îndeosebi dacă temperatura lui finală este apropiată de temperatura de degradare termică.

3. La calculul lungimii necesare a conductei îndeosebi pentru materialele termolabile, trebuie să se ţină seama de faptul că Λ_z este variabil şi scade pronunţat de la intrare spre ieşire din conductă. În apropierea temperaturii de degradare termică, Λ^z are valori mici.

Notaţii

G — greutate, kg.
P_0 — perimetrul secţiunii la $z = 0$, m.
$R_{e,0}$ — raza echivalentă a secţiunii la $z = 0$, m.
$R_{e,f}$ — raza echivalentă a secţiunii finale, m.
$R_{e,z}$ — raza echivalentă a secţiunii de la cota z, m.
S_0 — aria secţiunii transversale la $z = 0$, m^2.
S_z — aria secţiunii transversale la cota z, m^2.
T — temperatura, °C.
T_f — temperatura finală a fluidului (la ieşire), °C.
T_0 — temperatura fluidului la intrare, °C.
$T_{p,z}$ — temperatura peretelui conductei, la cota z, °C.
T^z — temperatura fluidului la cota z, °C.
V_q — volumul golurilor dintre granule, m^3.
V_m — volumul intrinsec al materialului granular, m^3.
Z — lungimea totală a conductei sau canalului, m.
$c_{p,z}$ — căldura specifică a fluidului la cota z, $\frac{J}{kg \cdot grd.}$.
$q_f(z)$ — fluxul de căldură echivalent datorită frecării interne, $\frac{W}{m^2}$.
$q_1(z)$ — fluxul de căldură al încălzirii exterioare, prin suprafaţa corespunzătoare lui β_1 la cota z, $\frac{W}{m^2}$.
$\pm q_2(z)$ — fluxul termic al încălzirii (+) sau răcirii (—) exterioare, prin suprafaţa corespunzătoare lui β_2, la cota z, $\frac{W}{m^2}$.
$q(z)$ — flux de căldură total necesar la cota z, $\frac{W}{m^2}$.
t_r — timp de reţinere, s.
W_0 — viteza fluidului la $z = 0$, $\frac{m}{s}$.
W_z — viteza fluidului la cota z, $\frac{m}{s}$.
z — coordonată în lungul axei conductei.
α_z — coeficient parţial de transfer de căldură de la conductă la fluid, la cota z, $\frac{W}{m^2 \cdot grd.}$.
β — coeficientul de temperatură al dilataţiei cubice, grd^{-1}
β_1 — unghiul la centrul corespunzător suprafeţei laterale încălzite cu fluxul $q_1(z)$, °.
β_2 — unghiul la centru corespunzător suprafeţei laterale prin care trece fluxul $q_2(z)$, °.
$\Sigma\beta_n$ — suma unghiurilor la centru corespunzătoare suprafeţelor laterale neutre din punct de vedere termic, °.
γ — înclinarea generatoarei conductei faţă de axa ei, °.
ε_g — fracţia de goluri.
ρ_0 — densitatea fluidului la $z = 0$, $\frac{kg}{m^3}$.
ρ_z — densitatea fluidului la cota z, $\frac{kg}{m^3}$.
φ — înclinarea conductei la cota z în cazul în care se înfăşoară pe un corp de revoluţie, °.

Bibliografie

1. Jinescu, V. V. Timpul de reţinere la curgerea neizotermă prin canale şi conducte cu secţiune variabilă „Studii şi cercetări de chimie", **16**, nr. 4, 1968.
2. Lucaci, E. Iu. şi Mirgorodskii, T. V. Himiceskoe maşinostroenie În: Republicanskii mejvedomstvenîi naucino-tehniceskii sbornik, Izd. Tehnika, Kiev, nr. 3, 1966, p. 22.

△ △ △

C. Dumitru

Stabilirea normativelor de timp și de personal pe utilaje cu ajutorul observării instantanee

Creșterea gradului de mecanizare și automatizare a proceselor de producție duce la diminuarea numărului de muncitori ocupați direct în producție și la creșterea numărului de muncitori auxiliari, ajungînd ca în unele întreprinderi din industria chimică aceștia din urmă să depășească 30% din numărul total de muncitori.

În această categorie de muncitori auxiliari, o pondere însemnată o au muncitorii ocupați cu activitatea de întreținere, reglare și reparare a utilajelor și a instalațiilor tehnologice.

Deoarece intervențiile acestei categorii de personal au de regulă un caracter întîmplător, nerepetîndu-se identic la aceleași intervale de timp, stabilirea unor norme de personal cu metodele clasice de normare nu este posibilă, deoarece ar necesita un volum de muncă prea mare.

În această situație se apelează la metode bazate pe calcule cu ajutorul statisticii matematice.

În cele ce urmează, se prezintă o metodă de stabilire a unor normative de timp, de personal și de deservire pe utilaje pentru lăcătușii de întreținere.

Metoda se bazează pe determinarea directă a volumului de muncă necesar pentru intervențiile de genul: control preventiv și reparații curente de gradul I și II, la tipuri de utilaje cu complexitate similară.

Elaborarea acestor normative se desfășoară în două etape:

Etapa I, care cuprinde:

1 — inventarierea tipurilor de utilaje și estimarea volumului de muncă unitar necesar întreținerii;

2 — reașezarea utilajelor în ordinea crescătoare consumului de muncă pe unități de utilaje;

3 — stabilirea limitelor teoretice de încadrare a utilajelor în grupe;

4 — încadrarea efectivă a utilajelor în grupe.

Pentru evidențierea tuturor utilajelor în deservire se întocmește un inventar al acestora, care trebuie să cuprindă tipul de utilaje, caracteristicile acestora și numărul de bucăți pe fiecare tip în parte, precum și volumul de muncă unitar necesar întreținerii pe perioada de un an. Volumul de muncă unitar (pe tip de utilaj) se stabilește în această etapă estimativ, de către un grup se specialiști din activitatea de întreținere, precizia acestei estimări trebuind să fie îndreptată mai mult spre aspectul comparativ dintre diferitele tipuri de utilaje.

În vederea grupării tipurilor de utilaje, inventarul întocmit se reașează în tabelă în ordinea crescătoare consumului de muncă unitar pentru fiecare tip de utilaj. Pentru precizarea limitelor inferioare și superioare ale grupelor de utilaje se calculează consumul de timp de muncă cumulat.

Stabilirea limitelor teoretice și efective de încadrare a utilajelor în grupe necesită precizarea numărului (N) de grupe, numărul acestora variind în funcție de precizia de elaborare a normativelor ele calculîndu-se pe baza relației:

$$N = \frac{\log t_{max} - \log t_{min}}{\log \beta}, \qquad (1)$$

în care:

t_{max} este consumul de timp unitar maxim;

t_{min} — consumul de timp unitar minim,

$$\text{iar } \beta = \frac{100 + \varepsilon}{100 - \varepsilon}, \qquad (2)$$

în care: ε este abaterea procentuală a consumului de timp unitar față de valoarea medie a grupei medii de utilaje. Valoarea lui ε se ia de regulă între și 2%.

Pentru stabilirea limitelor celor (N) grupe de utilaje, se împarte consumul de timp de muncă total pe perioada stabilită (un an) pentru activitatea de întreținere (V) la numărul de grupe (N), obținîndu-se intervalul teoretic (H_t) pe baza relației:

$$H = \frac{V}{N}. \qquad (3)$$

Cu ajutorul intervalului teoretic (H_t) calculat se stabilesc limitele teoretice inferioare și superioare ale celor (N) grupe.

La încadrarea efectivă a utilajelor în grupe trebuie să se respecte următoarele condiții:

— intervalul efectiv (H_e) să fie cît mai aproapiat de cel teoretic (H_t);

— să nu se încadreze utilajele de același tip în două grupe diferite.

Etapa a II-a, care cuprinde:

1 — efectuarea măsurătorilor;

2 — determinarea numărului de utilaje — schimburi;

3 — determinarea normativelor și normelor de muncă.

După stabilirea numărului efectiv de grupe se trece la efectuarea măsurătorilor (observații), în vederea determinării normativelor de muncă pentru activitatea de întreținere.

Numărul de observări se stabilește conform principiilor metodologice generale (Normarea muncii), pe baza relației generale:

$$n = \frac{a^2(1-p)}{K^2 p}, \tag{4}$$

în care:

a reprezintă coeficientul probabilității verosimile, adică probabilitatea ca eroarea relativă a rezultatelor observării să nu depășească limita stabilită; de regulă se ia $a = 2$;

p — ponderea probabilă a categoriei de timp ce urmează a fi sudiată cu precădere, în sutimi;

K — mărimea admisibilă a erorii relative a rezultatelor observării, în sutimi; de regulă $K = 5—10\%$.

În acest caz, $p = \frac{1}{N}$, N fiind numărul de grupe de utilaje de aceeași complexitate; în acest caz, relația devine:

$$n = \frac{4(N-1)}{K^2}. \tag{5}$$

Pentru cuprinderea tuturor aspectelor specifice activității de întreținere, numărul de observări stabilit se efectuează pe o perioadă mai mare, de regulă 2—3 luni, iar acestea se vor efectua cît mai întîmplător.

Pe baza numărului (n) de observări stabilit și a numărului mediu de muncitori (M) se determină numărul total de treceri (T), conform relației:

$$T = \frac{n}{M}. \tag{6}$$

Numărul de treceri se repartizează pe zilele reprezentative ale celor 2—3 luni, numărul acestora fiind egal pentru toate cele trei schimburi.

Pentru a se obține consumul de muncă al unui utilaj dintr-o grupă pe un schimb, se determină numărul mediu de utilaje (schimburi aferente unei grupe de utilaje care sînt în funcțiune în perioada cînd se efectuează observările).

Normativele de timp se determină cumulat pentru întreaga activitate de întreținere. Acestea se exprimă în om-ore consumate pentru un utilaj-schimb pe o perioadă de un an. Normativele de timp se determină prin înmulțirea numărului de înregistrări instantanee cu un coeficient (r_i) aferent grupelor de utilaje, care se determină cu ajutorul relației:

$$r_i = \frac{M \cdot T_A}{n U_i} \quad \text{și} \quad S = \frac{M \cdot T_A}{n} \tag{7}$$

$$r_i = \frac{S}{U_i}, \tag{7a}$$

în care:

M este numărul mediu de muncitori aferent zilelor observate;

T_A — totalul orelor lucrătoare într-un an;

n — numărul total de observări instantanee;

U_i — numărul de utilaje-schimburi aferent unei grupe de utilaje;

Produsul dintre numărul de înregistrări instantanee aferent unei grupe de utilaje, pe toate schimburile (u_i) și consumul de muncă aferent unei înregistrări instantanee (S) reprezintă consumul de muncă aferent unei grupe pentru toate utilajele din grupă și pentru toate schimburile (T_u).

$$T_u = u_i \, S. \tag{8}$$

Consumul de muncă aferent unei grupe pentru un singur utilaj-schimb (t_{ui}) rezultă din împărțirea consumului de muncă aferent unei grupe pentru toate utilajele din grupă și pentru toate schimburile (T_{ui}) la numărul de utilaje-schimburi (U_i):

$$t_{ui} = \frac{T_{ui}}{U_i} \quad \text{sau} \quad t_{ui} = u_i \frac{S}{U_i}, \tag{9}$$

în care s-a notat:

$$r_i = \frac{S}{U_i}. \tag{10}$$

Norma de deservire se calculează pe baza relației:

$$N_{Di} = \frac{T_a}{N_{ti}} = \frac{1}{N_{pi}}, \tag{11}$$

în care:

N_{Di} este norma de deservire aferentă unei grupe;

T_a — orele lucrate de un muncitor într-un an;

N_{ti} — normativul de timp pe un utilaj-schimb aferent unei grupe;

N_{pi} — normativul de personal pe un utilaj-schimb aferent unei grupe.

În cazul întreținerii utilajelor din grupe diferite de către un singur muncitor se utilizează relațiile:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{N_{D_i}}{U_i} \geqslant 1 \text{ și } U_i = \sum_{i=1}^{N} U_t, \tag{12}$$

în care:

U_i este numărul de utilaje din grupa i;

U_t — totalul de utilaje din diferite grupe ce trebuie să fie deservite de un singur om.

O dată cu stabilirea normei de deservire se definitivează și sfera de atribuții, precizîndu-se concret sarcinile pentru fiecare lucrător în parte.

Pentru stabilirea normativelor unificate pe grup de întreprinderi se folosește următoarea metodologie:

— normativele de timp, de personal și de deservire stabilite local sînt valori medii care nu țin seama de influența gradului de mecanizare al fiecărei întreprinderi.

În funcție de norma medie de personal unificată (M_m) și de numărul mediu efectiv de muncitori ce execută reparații capitale (M_k), se determină, printr-o dependență liniară, norma de personal unificată (N_p), pe baza relației:

$$N_p = a_0 + a_1 \cdot M_m + a_2 M_k. \tag{13}$$

Pentru determinarea coeficienților de regresie a_0, a_1 și a_2 este necesar a se calcula valorile M_k, M_m și N_p.

Pe baza acestor date se obține un număr de ecuații egal cu numărul întreprinderilor de la care s-au primit datele respective. Pentru rezolvare se folosește sistemul de ecuații normale ale metodei celor mai mici pătrate, folosind sistemul:

$$b_n + a \sum_{i=1}^{n} x_i = \sum_{i=1}^{n} y_i$$

$$b + \sum_{i=1}^{m} x_i + a \cdot \sum_{i=1}^{n} x_i^2 = \sum_{i=1}^{n} x_i, y_i, \qquad (14)$$

determinîndu-se astfel valorile a_0 a_1 și a_2 cu ajutorul cărora se calculează coeficientul de localizare pentru fiecare întreprindere pe baza relației:

$$K_m = \frac{a_0 + a_1 \cdot M_m + a_2 M_k}{M_m}. \qquad (15)$$

În cazul cînd reparațiile capitale se execută în afara întreprinderii, coeficientul (K_m) se consideră legal cu unitatea.

Elaborarea normativelor unificate la activitatea de întreținere poate fi rezolvată și prin folosirea metodei analitice de calcul, prin rezolvarea următorului sistem de (n) ecuații de forma:

$$X_0 + n_{11} X_1 + n_{21} X_2 + \cdots + n_{i1} X_i + \cdots + n_{m1} X_m = V_1$$

$$X_0 + M_{12} X_1 + n_{22} X_2 + \cdots + n_{i2} X_i + \cdots + n_{m2} X_m = V$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$X_0 + n_{1j} X_1 + n_{2j} X_2 + \cdots + n_{ij} X_i + \cdots + n_{mj} X_m = V^j$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$X_0 + n_{n1} X_1 + n_{2n} X_2 + \cdots + n_{in} X_i + \cdots + n_{mn} X_m = V_n,$$

în care:

X_i este normativul de timp necunoscut aferent tipului (i) de utilaj;

n_{ij} — numărul de utilaje-schimburi aferent tipului de utilaj (i) din întreprindere (j);

V_j — volumul de ore-om rezultat la întreprinderea (j) pentru întreținerea utilajelor, stabilit prin metoda observării instantanee.

În continuare se prezintă un exemplu privind stabilirea normativului de personal la secția preparare chimică de la Fabrica de fibre artificiale „Viscoza".

În tabela 1 s-a întocmit inventarul tipurilor de utilaje și s-a estimat volumul de muncă unitar necesar întreținerii.

În funcție de mărimea estimată a consumului de muncă pe unitatea de utilaj de un anumit tip pentru întreținerea acestuia pe timp de un an, s-a efectuat reașezarea utilajelor în ordinea crescătoare a consumului de muncă unitar (tabela 2).

Numărul de grupe de complexitate, conform relației (1), s-a stabilit astfel:

$$N = \frac{\log t_{max} - \log t_{min}}{\log \beta}.$$

Înlocuind în relație valorile:

$t_{max} = 510$ ore

$t_{min} = 40$ ore și luînd ca eroare $\varepsilon = \pm 10\%$,

Tabela 1

Nr. crt.	Tipul de utilaj	Nr. utilaje	Volum în ore-om necesare întreținerii pe un an
1	Prese mercerizare tip Bell	2	380
2	Prese mercerizare tip Pensotti	2	310
3	Pompe centrifugale	26	500
4	Pompe roți dințate	14	430
5	Defibratoare tip Bell	2	510
6	Defibratoare tip Pensotti	2	470
7	Barate tip Bell	2	420
8	Barate tip Pensotti	2	430
9	Răcitoare	8	210
10	Dizolvare	4	310
11	Amestecătoare	1	410
12	Pompe Neidig	4	500
13	Filtre-presă	40	380
14	Mixoare pastă matisant	1	500
15	Mixoare viscoză	1	480
16	Cutii alcalicelulozâ	200	40
17	Uscător tip cameră	1	400
18	Dializoare	5	400
19	Rezervoare	30	364
	Total :	345	7 644

Tabela 2

Nr. de interval	Limita intervalului	
	inferioară	superioară
1	0	588
2	588	1 176
3	1 176	1 764
4	1 764	2 352
5	2 352	2 940
6	2 940	3 528
7	3 528	4 116
8	4 116	4 704
9	4 704	5 292
10	5 292	5 880
11	5 880	6 440
12	6 440	7 056
13	7 056	7 644

rezultă:

$$\beta = \frac{100 + 10}{100 - 10} = 1{,}22,$$

deci:

$$N = \frac{\log. 510 - \log. 40}{\log. 1{,}22} = 12{,}7 \cong 13.$$

Numărul de observări s-a calculat pe baza relației (4), înlocuind în relație valorile:

$$a = 2$$
$$N = 13$$
$$K = 10\%$$

rezultînd:

$$n = \frac{4\,(13-1)}{0{,}01} = 4\,800.$$

Numărul de treceri (T) s-a stabilit cu ajutorul relației (6), astfel:

$$M = 13$$
$$T = \frac{4\,800}{13} = 370.$$

În tabela 5 se prezintă un model de fișă de observare zilnică.

Intervalul teoretic stabilit pe baza relației (3) se prezintă astfel (tabela 2):

$$H_t = \frac{7\,640}{13} = 588.$$

Cu ajutorul intervalului teoretic ($H_t = 588$) s-au stabilit limitele teoretice inferioare și superioare ale celor 13 grupe conform tabelei 2.

Încadrarea efectivă a utilajelor în grupe s-a făcut în tabela 3, rezultînd 10 grupe.

Tabela 3

Nr. de interval	Număr curent limită din tabela 2		Limită volum ore-om		H_e
	inferior	superior	inferior	superior	
1	1	2	0	690	690
2	3	3	690	1 190	500
3	4	5	1 190	2 130	940
4	6	7	2 130	3 020	890
5	8	9	3 020	3 660	640
6	10	11	3 660	4 380	720
7	12	12	4 380	4 880	500
8	13	14	4 880	5 760	880
9	15	16	5 760	6 608	944
10	17	19	6 804	7 644	840

Valoarea coeficientului constant (S) din tabela 4 rezultă, conform relației 7, înlocuind valorile:

$M = 12$, $T_A = 2\,440$ și $n = 4\,800$, astfel:

$$S = \frac{12.2\,440}{4\,800} = 6{,}1 \text{ ore-om/înregistrare instantanee.}$$

Tabela 4

Grupa utilajului	Total înreg. instantanee	Total utilaje schimburi, (U_i)	$r_i = \frac{S}{U_i}$	Normativ de timp pe un utilaj-schimb pe 1 an (Nl_i)	Normativ personal pe un an $N_{p_i} = \frac{\text{Col. 5}}{T_a}$	Norme de personal N_p = Col. 6 × col. 3	Normativ de deservire $N_{D_i} = \frac{1}{N_{p_i}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	210	4	1,525	320,25	0,145	0,580	7
2	200	26	0,234	46,80	0,041	1,066	24,4
3	280	16	0,381	106,68	0,048	0,768	20,9
4	310	4	1,525	472,75	0,215	0,860	4,6
5	270	10	0,610	164,70	0,075	0,750	13,3
6	200	5	1,420	284,00	0,130	0,650	7,7
7	350	4	1,525	533,75	0,242	0,968	4,1
8	610	41	0,148	90,28	0,010	0,410	100,0
9	510	31	0,197	100,47	0,046	1,426	21,7
10	950	206	0,030	28,50	0,013	2,678	77,0
TOTAL 1:	3890			4 121,4		10,156	
T.n.	910	$M = 12$ $T_a = 2\,200$		$S = \frac{122\,440}{4\,800} = 6{,}1$			
TOTAL 2:	4 800	$T_A = 2\,440$					

Tabela 5

Trecerea / Grupe utilaje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
1	×															1
2	×									×		×		×		4
3	×		×	×		×	×									5
4		×							×	×		×		×		5
5		×						×								2
6			×								×					2
7				×							×					2
8					×							×		×		3
9								×							×	2
10					×	×			×							3
TOTAL 1:	3	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	3	—	3	1	29
Înregistrări neproductive		1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	—	3	—	2	16
TOTAL: 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	45

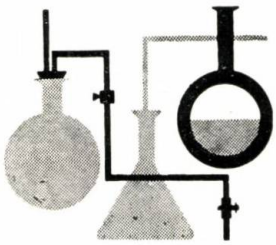
Cu ajutorul acestui coeficient (S) se determină, prin raportarea acestuia la unumărul de utilaje din fiecare grupă (U_i), valoarea lui (r_i), care reprezintă timpul aferent unui utilaj-schimb corespunzător unei înregistrări instantanee.

Normativul de timp pe un utilaj-schimb pentru un an (N_{t_i}) se calculează făcîndu-se produsul între numărul de observări și (r_i). În coloanele 6, 7, 8 s-au calculat normativele de personal, normele de personal și normativul de deservire.

Metoda descrisă, cu exemplificarea practică aplicată, prezintă avantajul că oferă posibilitatea stabilirii unor normative de muncă pe utilaje și instalații tehnologice, permițînd în același timp o mai bună organizare a activității de întreținere și reparații, ca urmare a delimitării sferei de atribuții pentru fiecare executant și stabilirii volumului necesar de timp de muncă.

Bibliografie

Metodologia de normare a C.S.M.S., 1965.

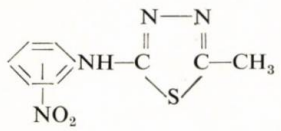


I. Simiti, L. Proinov, I. Schwartz şi L. Gilău

Contribuţii la studiul unor heterocicli

XI. STUDIUL POLAROGRAFIC ŞI CROMATOGRAFIC AL UNOR DERIVAŢI AI 2-ANILINO-5-METIL-1,3,4-TIADIAZOLULUI

Într-o lucrare anterioară [1] s-a tratat despre nitrarea 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazolului, bazată pe faptul că nucleul 1,3,4-tiadiazolic are un efect atrăgător de electroni. Prin nitrarea cu amestec sulfonitric în acid sulfuric, s-a obţinut un nitroderivat a cărui grupare — NO_2 este fixată pe nucleul benzenic, n poziţia *orto* faţă de gruparea aminică:



Efectuînd nitrarea în aceleaşi condiţii pe compusul N-acetilat, se obţin doi izomeri, unul *meta*, iar altul *para*, faţă de grupa amino. Aceştia din urmă, prin dezacetilare, au fost trecuţi în 2 — (*para* şi respectiv *meta*-nitroanilino(-5-metil-1,3,4-tiadiazol.

Comportarea diferită a acestor izomeri faţă de diverşi reducători, precum şi posibilitatea stabilirii unei metode analitice calitative şi cantitative au constituit obiectul studiului polarografic şi cromatografic în strat subţire.

Metoda de lucru. Toate polarogramele au fost executate cu un polarograf L.P.$_{55}$ şi înregistrate fotografic. Concentraţiile de lucru au variat între 5.10^{-4}M. şi 5.10^{-3} M. S-a lucrat atît în acid acetic cît şi în formamidă. Soluţia de bază a fost 1% LiCl. Suprimarea maximelor s-a făcut cu soluţie de gelatină 1%. Potenţialele jumătăţii de treaptă $E_{1/2}$ au fost determinate faţă de electrodul saturat de calomel, la temperatura de 25 ± 0,25°C (termostat Hoppller).

Cromatografia în strat subţire s-a efectuat pe o placă de 13/18 cm, folosindu-se oxid de aluminiu cu gips, amestecate cu apă bidistilată. Grosimea stratului a fost 500 μ. Cea mai bună separare s-a obţinut cu un amestec de irigare format din cloroform şi benzen (5 + 5).

Rezultate experimentale. Rezultatele obţinute în cei doi solvenţi în funcţie de *p*H sînt date în tabela 1.
(1) poziţia unui punct de inflexiune, care pare a defini două trepte: între —0,8 şi —1,1 V.
(2)-se observă tendinţa de formare a unei trepte de reducere, dar nu se poate determina exact $E_{1/2}$.

Determinarea cantitativă a izomerului *orto* în amestecul celorlalţi izomeri se dă în tabela 2 şi în figura 1:
h este dat pentru sensibilitatea 1/70 a galvanometrului.

Tabela 1

Izomer p.t.	$E_{1/2}$ V	Acid acetic *p*H = 3,2	Formamidă *p*H = 6,5	Formamidă *p*H = 9,7
orto 208°C	I	— 0,200	— 0,400	— 0,470
	II	— 0,34	— 0,70	— 0,97
	III	— 0,99(1)	—	—
	IV	—	—	—
meta 244—245°C	I	—	—	—
	II	— 0,33	— 0,60	— 0,67
	III	— 0,80	—	—
	IV	—	—	—
para 270°C	I	—	—	—
	II	— 0,32	— 0,57	— 0,59
	III	— 1,0(2)	—	—
	IV	— 1,32	—	—

Tabela 2

Crto, conc. %	*Crto*, conc. mol/l	Înălţimea treptei h/mm
100	5.10^{-3}	311,6
50	$2,5.10^{-3}$	170,0
33	$1,66.10^{-3}$	105,5
16,6	$8,3.10^{-4}$	53,6
8,33	$4,1.10^{-4}$	27,6
4,16	2.10^{-4}	15,7
1,66	$8,3.10^{-5}$	5,5

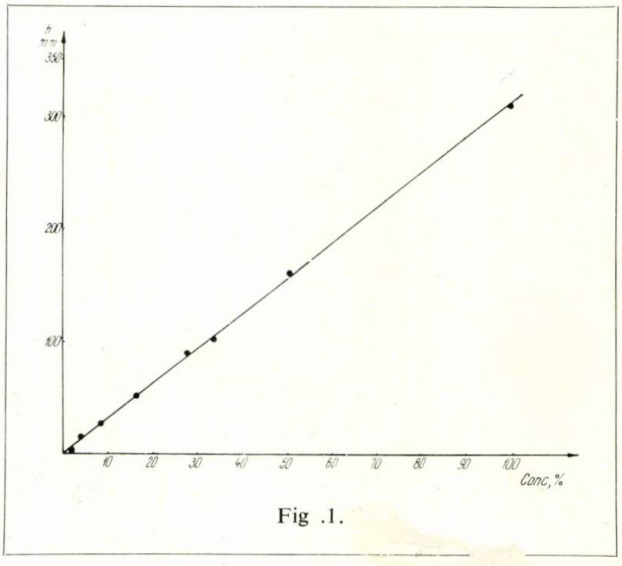


Fig .1.

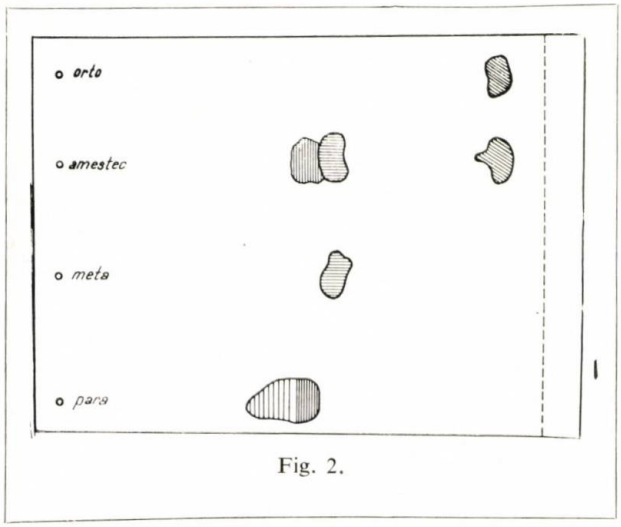


Fig. 2.

Rezultatul separării cromatografice este dat în figura 2 și tabela 3.

Tabela 3

Izomer	R_f . 100
orto	90
meta	56
para	50

Interpretarea rezultatelor. Potrivit datelor din literatură [2 și 3] se poate considera că trepta a II-a de reducere polarografică duce pînă la hidroxilamină, iar treapta a III-a (reducere cu 2 e^-) pînă la amina respectivă. Se observă doar în cazul izomerului *orto* că reducerea pînă la hidroxilamină se petrece în două trepte de cîte 2 e^- (I și a II-a). S-a folosit tocmai treapta I a izomerului *orto*, la —0,20 V în acid acetic și —0,47 V în formamidă (pH = 9,7), domenii în care ceilalți izomeri nu se reduc, pentru a determina cantitativ acest derivat din amestecul cu derivații *meta* și *para*.

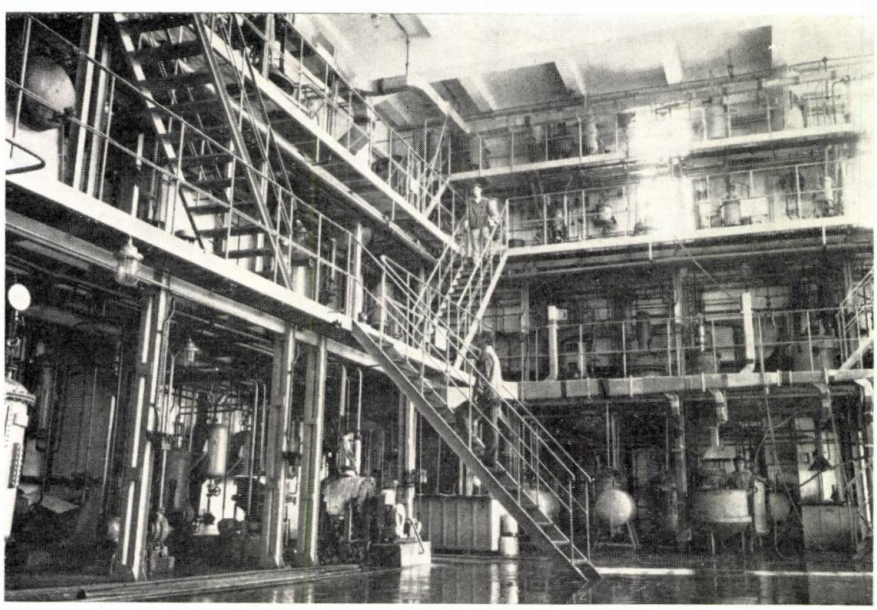
Tabela 2 arată că este posibilă determinarea componentului *orto* pînă la o concentrație de 1,6 % (8.10^{-5}M), iar din figura 1 se observă o bună proporționalitate a înălțimii treptelor cu concentrația.

La izomerul *para* apare o treaptă și la —1,32V, care se observă și în cazul 2-anilino-5-metil-1,3,4-tiadiazolului (la —1,42 V), deci nu aparține funcției — NO_2. Faptul că la această treaptă $E_{1/2}$ se deplasează spre valori negative o dată cu creșterea concentrației, iar concentrația de lucru pentru această treaptă este de 5.10^{-5}M ne îndreaptățește să presupunem că probabil este vorba de o treaptă catalitică [4 și 5], asupra căreia se va reveni într-o notă viitoare.

Din figura 2 se observă separarea cromatografică foarte bună a izomerului *orto* față de *meta* și *para*.

Bibliografie

1. Simiti, I., Proinov, I. și Demian, H. Comunicare la Sesiunea științifică, I.M.F., Cluj, decembrie 1967.
2. Medovscikova, F. F. și Postovski, I. Ia. În: J. Obic. Him. **11**, 1954, p. 2 024.
3. Kemula, K. În: Roczniki Chem., **33**, 1958, p. 1 485.
4. Geske, D. H. și Maki, A. H. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 2 671.
5. Sturm, F. și Hans, W. În: Angew. Chem., **67**, 1955, p. 743.



Un aspect de la Uzinele ICECHIM — Dudești.

I. Uray și S. Stoicovici

DETERMINAREA URANIULUI NATURAL DIN APĂ PRIN MĂSURAREA ACTIVITĂȚII ALFA

Scopul acestei lucrări este de a găsi condițiile experimentale care să permită dozarea uraniului natural din apă măsurînd absolut emisia sa α într-un scintilator lichid.

EXPERIMENTAL

1. Descrierea metodei

Conform unei metode descrise anterior [3], pentru măsurarea absolută a emisiei α a uraniului natural, este necesar ca proba de măsurat să aibă o activitate specifică cît mai mare și să formeze cu scintilatorul lichid, cu care este măsurată, un amestec stabil. Dacă aceste condiții se realizează și în cazul probelor obținute la prelucrarea apei contaminate cu uraniu natural, rezultă că orice scădere a vitezei de măsurare față de viteza corespunzătoare concentrației de urnaiu introduse în probă este o măsură directă a eficienței procedeului de extracție utilizat. Realizarea acestor condiții a fost încercată pentru un volum definit de apă, la care a fost adăugată o cantitate cunoscută de uraniu natural (azotat de uranil). Extracția uraniului a fost făcută cu tributilfosfat (TBP), în mediu de acid azotic [1]. În prezența acidului azotic, între ionii de uranil și TBP are loc următoarea reacție:

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\,TBP \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot {}_2TBP.$$

Prezența NO_3H pînă la o anumită concentrație favorizează formarea complexului $UO_2(NO_3)_2 \cdot {}_2TBP$. La concentrații mari de NO_3H, la care se formează combinația moleculară NO_3H. TBP, scade numărul moleculelor libere de TBP și se formează un alt complex $UO_2(NO_3)_2$. n HNO_3. Stabilitatea acestuia este cu atît mai mare, cu cît crește numărul de molecule de NO_3H (n). Din această cauză eficiența de extracție a uraniului este mai redusă [2]. Concentrația optimă de NO_3H se poate stabili din figura 1.

Pentru separarea rapidă și completă a fazelor, TBP a fost dizolvat în benzină farmaceutică [1, 4 și 5]. Această soluție se amestecă într-o proporție de volum definită cu faza anorganică. Contactul între cele două faze se asigură prin agitare, după care se separă fazele.

Obținerea unei activități specifice cît mai mari a fost realizată prin concentrarea fazei organice evaporînd benzina. Deoarece faza organică astfel concentrată conține și urme de apă, nu poate fi măsurată direct într-un scintilator lichid. Pentru a face posibil acest lucru se utilizează o metodă [6] care permite includerea apei în scintilator în proporție de 15%, dizolvînd succesiv faza concentrată, în etanol absolut, și apoi adăugînd acest amestec scintilatorului.

2. Rezultate

Determinarea uraniului natural din probe de apă se poate face respectînd principiile de mai sus, în felul următor: un volum de 1 l de apă acidulat la un pH = 5—6, cu HNO_3, se concentrează prin evaporare pe baie de apă pînă la 20—50 cm^3. La acest concentrat, după răcirea ei la 22°C se adaugă HNO_3 pînă la o concentrație de 3 n (conform fig. 1).

Uraniul se extrage din concentrat cu TBP (soluție de 24% în benzină) respectînd raportul de 2:5 între faza organică și cea anorganică. După un timp de agitare a fazelor de 5 min, acestea sînt separate într-o pîlnie de separare. Din faza organică, concentrată pînă la un volum cunoscut, se scoate o probă de 0,5 ml. Se amestecă într-o cuvă de sticlă cu o soluție de 20% etanol, în scintilator lichid. Cuva de sticlă se cuplează optic în ulei de silicon de un fotomultiplicator FEU-29 și se măsoară viteza de numărare a soluției active. Această măsurare a fost realizată în următoarele condiții: sensibilitate de intrare a instalației de numărare (VAM-15-D) 20 mV, tensiune de lucru pe fotomultiplicator 1 100 V, fondul cuvei de sticlă cu scintilator pur sub un ecran de plumb de 5 cm grosime de 12 imp./min $\pm$ 2. Cunoscînd viteza de numărare a soluției active și utilizînd o curbă de

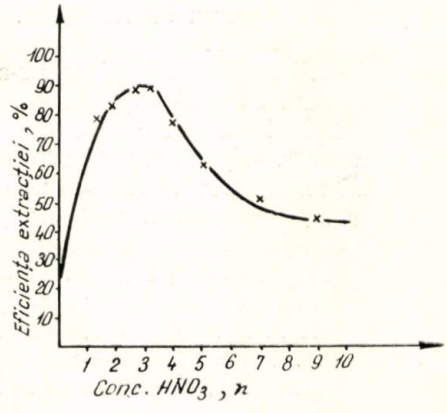


Fig. 1. Influența acidului azotic asupra eficienței extracției.

etalonare trasată pentru domeniul de concentrații 5—100 μg U/l, în condiții identice se poate determina cantitatea de uraniu introdusă într-un scintilator și, din aceasta, cantitatea de uraniu din proba de apă prin raportare la volumul inițial.

Pentru obținerea unui volum cît mai mic al fazei organice (activitate specifică mare), raportul între faze a fost ales arbitrar de 2:5.

Activitatea minimă detectabilă poate fi calculată utilizînd relația [7]:
în care:

$$A = \frac{1}{E} \frac{1 + 2C\sqrt{TB}}{C^2 T} \quad \text{dez/min.}$$

în care:

E este eficiența de detecție a radiației α a uraniului natural în scintilator lichid;

C — precizia dorită a măsurării;

T — timpul total de măsurare (fond și probă + + fond);

B — viteza de numărare a fondului.

În cazul de față, luînd $E = 100\%$, $C = 10\%$, $T = 90$ min și $B = 12$ impulsuri/min, se obține $A = 8{,}4$ dez/min. Deoarece 1 gamma uraniu natural = 1,57 dez. α/min, cantitatea de uraniu minimă detectabilă este de 5,35 γ.

Concluzii

Metoda descrisă permite determinarea uraniului natural din probe de apă potabilă, măsurînd emisia α într-un scintilator lichid.

Eficiența determinării uraniului este de $88\% \pm 3$ pentru o cantitate de 50 μg/l apă.

Bibliografie

1. Kiss, A. și Almassy, Gy. În: Magy. Kém. Foly., nr. 9, 1958, p. 332—335.
2. Sevcenko, V. B. În: Radiochimia, nr. 2, 1961, p. 129—136.
3. Stoicovici, S. și Ildiko, Uray, În: Nuclear Instr. & Methods nr. 51, 1967, p. 25—28.
4. Szalay, A. În: Acta Univ. Debreceniensis, nr. VII/2, 1961, p. 45—51.
5. Zsoldos, T., Csövari, M., Toth, A. și Nagy, L. În: Uiserletes Orvostudomány, nr. 17, 1965, p. 625—633.
6. Watt, D. E. și Ramsden, D. High Sensivitvy Counting Techniques, Pergamon Press, p. 260.
7. Watt, D. E. și Ramsden, D. High Sensivitivy Counting Technique Pergamon Press, p. 3.
8. Vidal, L., Platzer, R. Toulet, J. și Hugot, G. În: Raport CEA, nr. 1554, 1960.

C. Manoliu, Marcela Păsculescu și Bălașa Tomi

DETERMINAREA SPECTROCHIMICĂ A UNOR IMPURITĂȚI DIN ALUMINA FOLOSITĂ CA SUPORT PENTRU CATALIZATORI

Folosirea catalizatorilor care conțin ca substanțe active metale rare sau platinice, folosesc deseori drept suport, alumine perfect pure.

Determinarea acestor impurități se poate rezolva printr-o analiză spectrochimică de emisie, dat fiind simplicitatea ei și excluderea interferențelor care se ivesc la o analiză chimică.

În scopul trasării curbelor de calibrare s-a folosit un oxid de aluminiu de puritate spectrală, în care s-au introdus cantități cunoscute de siliciu, plumb, cupru, magneziu, fier, vanadiu și titan sub formă de oxizi. Se prepară un amestec de bază cu un conținut de 1 g% în metalele enumerate mai sus. Această operație se face mojarînd în prealabil fiecare oxid într-un mojar din agat, iar după cîntărire mojararea se face de asemenea tot într-un mojar din agat, însă umectînd tot amestecul cu alcool etilic, pînă se obține o pastă consistentă. Pasta astfel obținută se freacă timp de o oră, după care se usucă în etuvă la 110°C. Acest procedeu permite obținerea unor amestecuri foarte omogene și de aceea va fi folosit și la obținerea fiecărui etalon în parte, prin diluarea amestecului de bază cu oxid de aluminiu spectral pur. În lucrarea de față s-a folosit un set de etaloane cu următoarele concentrații în metal:

$1 \cdot 10^{-1}$; $8 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$; $2 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$ % de Si, Pb, Cu, Mg, Fe, V și Ti.

În condițiile stabilite de metoda de lucru, limita inferioară de dozare a acestor metale se află la $3 \cdot 10^{-4}$ % pentru vanadiu, la $2 \cdot 10^{-3}$ % pentru fier, $1 \cdot 10^{-4}$ % pentru siliciu, la $3 \cdot 10^{-5}$ % pentru magneziu, la $2 \cdot 10^{-5}$ % pentru cupru, la $1 \cdot 10^{-5}$ % pentru plumb, la $1 \cdot 10^{-4}$ % pentru vanadiu și la $3 \cdot 10^{-4}$ % pentru titan.

Deoarece excitarea probelor se face sub arc electric, pentru o bună stabilizare a acestuia, fiecare etalon cît și fiecare probă de analizat se amestecă în proporție de 1:1 cu un amestec tampon alcătuit din 90 g de cărbune spectral pulbere și 10 g de carbonat de litiu spectral pur. Această operație se face foarte simplu: se introduce 1 g de etalon sau probă de analizat într-un flacon de sticlă groasă, se adaugă 1 g de

amestec tampon, se introduce o bilă de oțel dur și se astupă flaconul cu un dop de plută ori cauciuc acoperit cu celofan, după care se agită 2—3 min. manual. Din amestecul astfel obținut se introduc în arcul electric, folosind ca suport electrozi de cărbune spectral prevăzuți cu crater, circa 50 ± 5 mg.

Aparatura folosită

Un spectrograf de emisie cu optică din cuarț, Q24 C. Zeiss Jena, prevăzut cu un generator de arc ABR-3.

Pentru fotometrarea liniilor spectrale s-a folosit un fotometru rapid Model II G c. Zeiss Jena.

Condiții de lucru

Arc de curent alternativ (ardere continuă).
Intensitatea curentului: 12 A.
Timpul de expunere: 70 s.
Distanța între electrozi: 3 mm.
Fanta: deschiderea de 0,004 mm, prevăzută cu un atenuator în trei trepte ($T = 100$, 50 și 10%).
Electrozi: din cărbune spectral J.M. 2213, cu ⌀ 5 mm, cel inferior prevăzut cu un crater de ⌀ 3 mm, $h = 2$ mm, iar cel superior cu un vîrf avînd unghiul de 60°.

Deschiderea camerei fotografice a spectrografului = 1/15.

Înregistrarea are loc pe plăci spectrale Agfa Blau Extra Hart. Prelucrarea plăcii se face conform prescripțiilor date de fabrica producătoare, developîndu-se în revelator Agfa nr. 1, iar fixarea — în fixator Agfa nr. 40.

Liniile analitice folosite pentru fotometrare sînt următoarele: pentru cupru—linia de la 3247,54 Å; pentru titan—linia de la 3234,51 Å; pentru vanadiu-linia de la 3118,38 Å; pentru fier—linia de la 2599,57 Å; pentru magneziu—linia de la 2795,53 Å și pentru siliciu—linia de la 2516,12 Å, iar pentru plumb, dacă e cazul, se fotometrează linia de la 2873,07 Å.

Pentru mărirea preciziei reproductibilității determinărilor s-a folosit metoda „standardului intern", utilizînd în acest scop linia aluminiului de la 2652,5 Å, care se fotometrează o dată cu celelalte linii.

Cu datele experimentale obținute de la fotometrarea liniilor probelor etalon se trasează curbe de calibrare pentru fiecare metal în parte, reprezentînd pe abscisă logaritmul concentrației metalului de

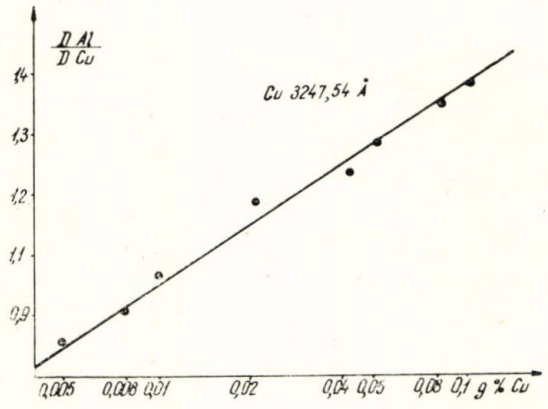


Fig. 1.

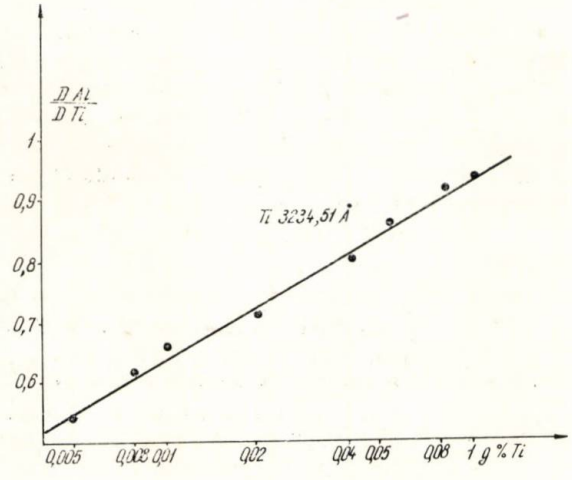


Fig. 2.

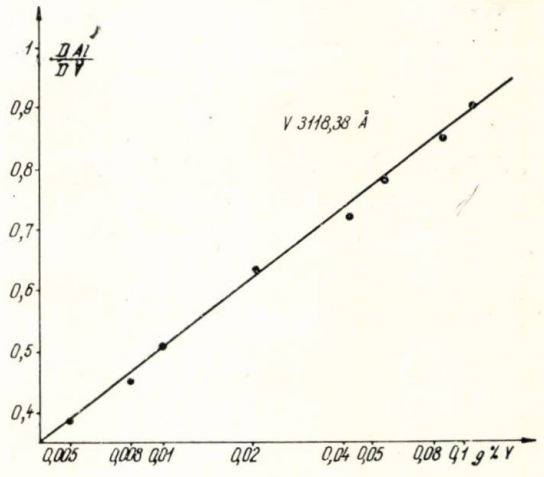


Fig. 3.

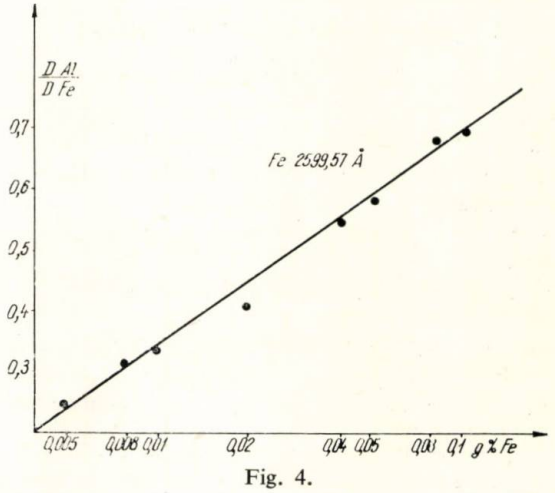


Fig. 4.

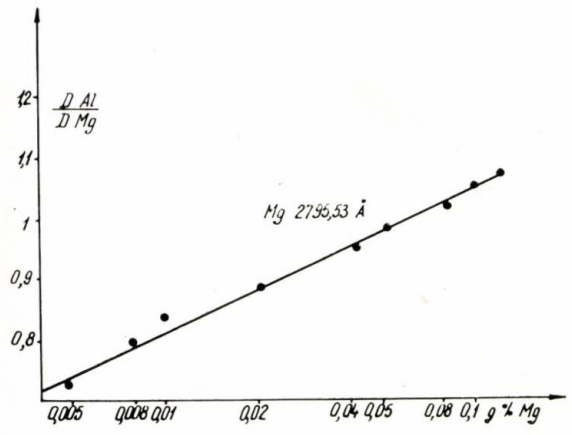


Fig. 5.

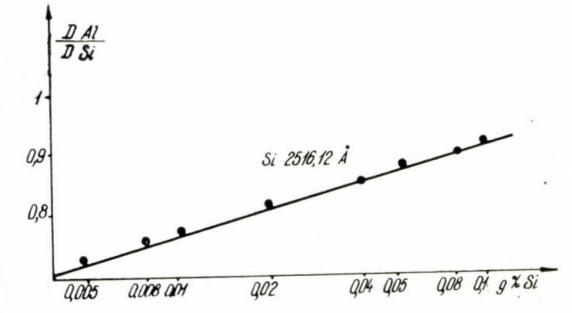


Fig. 6.

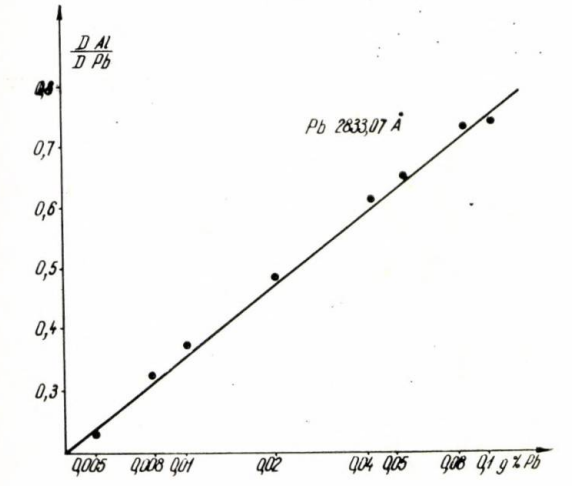


Fig. 7.

determinat, iar pe ordonată — logaritmul raportului dintre deviațiile galvanometrului pentru linia aluminiului (folosită ca standard intern) și linia metalului respectiv.

În figurile de la 1 la 7 sînt redate spre exemplificare curbele de calibrare obținute la determinarea elementelor descrise, iar tabela 1 redă comparativ rezultatele mai multor determinări spectrochimice efectuate asupra unor probe de alumină. Din cercetarea acestuia se observă că eroarea relativă nu depășește ± 10—12 %, încadrîndu-se foarte bine între limitele erorilor admise în analiza spectrală.

Tabela 1

Metalul determinat	Cîntărit, g %	Găsit, g %	Diferența	Eroarea relativă, %
Mg	0,020	0,015	—0,005	25
	0,010	0,010	±0,000	0
	0,040	0,031	—0,009	22
	0,010	0,011	+0,001	10
	0,100	0,110	+0,010	10
	0,100	0,081	—0,020	20
V	0,0040	0,0049	+0,0009	22
	0,0040	0,0037	—0,0003	7,5
	0,0080	0,0084	+0,0004	5
	0,010	0,011	+0,001	10
	0,020	0,022	+0,002	10
	0,040	0,043	+0,003	7,5
	0,080	0,091	+0,011	14
	0,100	0,110	+0,010	10
Si	0,020	0,022	+0,002	10
	0,100	0,091	—0,009	9
Cu	0,0040	0,0038	—0,0002	5
	0,0050	0,0048	—0,0002	4
	0,0080	0,0097	+0,0017	21
	0,020	0,022	+0,002	10
	0,040	0,032	—0,008	20
	0,040	0,040	±0,000	0
	0,040	0,045	+0,005	12
	0,050	0,046	—0,004	8
	0,080	0,074	—0,006	7
	0,100	0,100	±0,000	0
Ti	0,0050	0,0059	+0,0009	18
	0,0080	0,0100	+0,0020	25
	0,010	0,012	+0,002	20
	0,020	0,023	+0,003	15
	0,050	0,047	+0,003	5
Fe	0,0040	0,0030	—0,0010	25
	0,0050	0,0050	±0,0000	0
	0,0050	0,0057	+0,0007	14
	0,020	0,019	—0,001	5
	0,050	0,048	—0,002	4

Ca o ultimă precizare, metoda se pretează pentru o analiză foarte rapidă, putîndu-se efectua 10—12 probe în 8 ore de lucru cînd se determină 6 metale. Calitatea rezultatelor analitice finale depinde foarte mult de felul în care se face calibrarea aparatului, de aceea se va acorda o atenție deosebită acestei operații. Pentru analize este recomandabil să se facă cel puțin trei expuneri la fiecare probă.

Bibliografie

1. Sidel, Prokofjew și Raiski. Spectraltabellen VEB, Tehnik Verlag, Berlin, 1961.
2. Rollwagen, W. Chemische Spectralanalyse. Springer, Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
3. Voinovitch, I. A., Debras-Guedon, J. și Louvrier, J. L'analyse des silicates (cap. III) ed. VI, Ed. Herman, Paris, 1962, p. 264—276.
4. Degtjareva, O. F., Simicyna, L. S. și Proskurjakovo A. E. În: Z. anal. Chim. **18**, 1963, p. 510—513.

△ △ △

Gh. Balica, V. Piscati şi S. Simion

Aplicaţiile noi ale N-bromacetamidei în analiza organică. I

O NOUĂ METODĂ PENTRU DOZAREA ACIDULUI FORMIC ÎN ACIDUL ACETIC DE SINTEZĂ

Acidul formic rezultă ca impuritate în procesul tehnologic de obţinere a acidului acetic prin oxidarea acetaldehidei în prezenţă de catalizator (acetat de mangan etc.).

În literatura de specialitate sînt menţionate foarte multe metode chimice şi cîteva metode fizico-chimice de dozare a acidului formic.

Metodele chimice se pot clasifica astfel:

a) metode mercurimetrice [1—15];

b) metode oxidimetrice: permanganometrice [16—19], bromometrice (bromat — bromură; hipobromit de sodiu; brom în acid acetic glacial etc.) [20—30]; cerimetrică [31—32]; bicromatometrică [33—35]; iodometrice (iodat — iodură) [36—39].

c) metode diverse: periodat de potasiu [40] şi tetraacetat de plumb [41];

d) metode fizico-chimice: fotocolorimetrice [42—43]; polarografice [44]; potenţiometrică [44 a, 44 b].

Dintre metodele chimice, metodele mercurimetrice sînt cele mai precise, însă prezintă unele dezavantaje, ca: durata determinării de 3—4 ore, precum şi toxicitatea mare a sărurilor de mercur.

Metoda permanganometrică, sub toate variantele cunoscute în literatură, este o metodă care permite o eroare relativă de $\pm$ 3% [45].

Metodele bromometrice şi-au găsit o mare aplicabilitate în dozările acidului formic datorită atît preciziei de lucru (eroare relativă de circa $\pm$ 1%), cît şi timpului redus de dozare (10—15 min). De aceea, şi unele standarde străine, ca standardul britanic [46] şi standardul indian [47] au introdus ca metodă de dozare a acidului formic în acidul acetic de sinteză metoda cu hipobromit de sodiu.

În acest sens s-a căutat să se elaboreze o metodă nouă pe baza hidrolizei N-bromacetatamidei în soluţie apoasă, care duce la acid hipobromos (J. Bredt şi V. Hof) [48].

Reacţiile chimice care ar avea loc se consideră a fi:

$$\backslash N - \overset{\oplus}{Br} + H_2O \rightarrow \backslash N - H + H\overset{\oplus}{O}Br$$

$$H\overset{\oplus}{O}Br + Br^- + H^+ = Br_2 + H_2O$$

Aceste mecanisme se mai pot formula şi astfel:

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-Br + KBr + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH =$$

$$= Br_2 + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + CH_3-COOK$$

Bromul elementar rezultat în sistemul redox oxidează într-un timp relativ scurt (cîteva minute) acidul formic existent în acidul acetic:

$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + Br_2 = CO_2 + 2HBr$$

Excesul de brom elementar se determină iodometric:

$$Br_2 + 2KJ = J_2 + 2KBr$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Reactivii necesari

1. Soluţie apoasă de N-bromacetamidă — bromură de potasiu aproximativ 0,1 *n*:

N-bromacetamida-bromura de potasiu se dizolvă în apă distilată şi se completează cu apă la 1 000 ml. Se păstrează în sticle brune şi la temperatură joasă.

2. Iodură de potasiu soluţie apoasă 25%.
3. Acid clorhidric 5 *n*.
4. Tiosulfat de sodiu 0,1 *n*.
5. Amidon soluţie 1% proaspăt preparată.

Modul de lucru

20 g acetamidă p.a. (0,34 mol) se dizolvă în 54 g brom (0,34 mol) într-un vas conic de 500 ml răcit cu ghiaţă şi sare la 0—5°C, după care se adaugă, în porţiuni mici, sub agitare moderată, 34 ml soluţie de hidroxid de potasiu 50% răcită la 0—5°C. După menţinerea amestecului timp de 3 h la aceeaşi temperatură, se filtrează la vid pentru îndepărtarea urmelor de brom, se usucă pe o hîrtie de filtru la aer şi sub nişă la temperatura camerei, timp de 4—5 zile.

N-bromacetamida obţinută are o concentraţie de circa 54—55%.

Varianta I

Într-un balonaș de sticlă tarat se cîntăresc la balanța analitică 4—5 g acid acetic care conține acid formic. Balonașul se sparge cu ajutorul unei baghete într-un flacon Erlenmeyer de 500 ml, cu dop rodat, în care s-au introdus în prealabil circa 100 ml apă distilată și 30 ml soluție N-bromacetamidă — bromură de potasiu de concentrație 0,1 *n*. (Spargerea balonașului se face cît se poate de repede, pentru a se evita pe cît posibil pierderile de brom). Se lasă 5 min la întuneric, pentru desăvîrșirea oxidării acidului formic de către bromul elementar, după care se adaugă 5 ml dintr-o soluție de iodură de potasiu 25% și 25 ml HCl 5 *n*.

După menținerea la întuneric însă 5 min, se titrează imediat iodul elementar cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* folosindu-se soluție de amidon drept indicator. Paralel trebuie efectuată o probă-martor.

Varianta a II-a

Într-un flacon Erlenmeyer cu dop rodat, de 200 ml, se cîntăresc la balanța analitică 4—5 g acid acetic care conține acid formic și se adaugă dintr-o biuretă 30 ml soluție N-bromacetamidă — bromură de potasiu, procedîndu-se apoi în continuare în mod asemănător ca la varianta I.

Dozările de acid formic din acidul acetic după această variantă sînt foarte reproductibile, deoarece pierderile de brom elementar sînt neglijabile.

Calculul metodei

Deoarece la 1 ml tiosulfat de sodiu 0,1 *n* corespund 0,00230 g acid formic sau:

$$\% \text{ HCOOH} = \frac{(a - b)f \cdot 0{,}00230 \cdot 100}{g}$$

Tabela 1

Nr. crt.	CH_3COOH și HCOOH luat în lucru, g	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*, ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*, ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*, f	HCOOH %	Media aritmetică % HCOOH
1	11,2366	28,55	17,7	1,0363	0,230	0,227
2	9,7241	28,55	19,3	1,0363	0,226	—
3	9,8612	28,55	19,25	1,0363	0,224	—
4	9,6371	28,55	19,3	1,0363	0,228	—
5	10,011	28,55	19,05	1,0363	0,226	—
6	9,9816	28,6	19,0	1,0363	0,229	—
7	10,7566	28,6	18,2	1,0363	0,230	—
8	10,2424	28,8	19,0	1,0363	0,228	—
9	10,4284	28,8	18,85	1,0363	0,230	—
10	10,4826	28,8	18,8	1,0363	0,227	—

unde:

a este cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* utilizată la proba-martor, ml;

b — cantitatea de soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* utilizată la retitrarea excesului de brom elementar, ml;

f — factorul soluției de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*;

g — acid acetic care conține acid formic luat în lucru, g.

Tabela 2

Nr. crt.	CH_3COOH și HCOOH luat în lucru g	a $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml	b $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n* ml	f $Na_2S_2O_3$ 0,1 *n*	HCOOH (standard britanic) %	HCOOH găsit %	ΔS eroare absolută	eroare relativă %
1	5,5472	15,8	10,6	1,0363	0,227	0,223	—0,004	—1,76
2	5,6976	15,8	10,4	1,0363	0,227	0,225	—0,002	—0,88
3	5,6879	15,8	10,45	1,0363	0,227	0,224	—0,003	—1,32
4	5,5538	15,8	10,55	1,0363	0,227	0,225	—0,002	—0,88
5	5,8517	15,8	10,35	1,0363	0,227	0,222	—0,005	—2,20
6	5,2889	15,8	10,8	1,0363	0,227	0,225	—0,002	—0,88
7	5,2065	16,3	11,4	1,0363	0,227	0,224	—0,003	—1,32
8	5,2705	16,3	11,3	1,0363	0,227	0,225	—0,002	—0,88
9	5,3236	20,8	15,8	1,0363	0,227	0,224	—0,003	—1,32
10	5,9229	20,8	15,1	1,0363	0,227	0,230	+0,003	+1,40

a reprezintă număr ml de tiosulfat de sodiu 0,1*n* utilizați pentru proba-martor;
b — număr ml de tiosulfat de sodiu 0,1*n* utilizați pentru retitrarea excesului de brom elementar.

Tabela 3

Nr. crt.	Soluție apoasă HCOOH, ml	Timpul, s	(a – b) ml $Na_2S_2O_3$ 0,1 n	$Na_2S_2O_3$ 0,1 n f	Titrul HCOOH g/ml	HCOOH calculat, mg	HCOOH găsit, mg
1	2	0	0,6	1,0151	0,00425	8,5016	1,4009
2	2	30	1,6	1,0151	0,00425	8,5016	3,7359
3	2	60	2,3	1,0151	0,00425	8,5016	5,3703
4	2	90	3,5	1,0151	0,00425	$^{8,5}016$	8,1722
5	2	120	3,4	1,0151	0,00425	8,5016	7,9388
6	2	150	3,6	1,0151	0,00425	8,5016	8,4058
7	2	180	3,6	1,0151	0,00435	8,5016	8,4058
8	2	240	3,7	1,0151	0,00425	8,5016	8,6392
9	2	300	3,7	1,0151	0,00425	8,5016	8,6392
10	2	360	3,7	1,0151	0,00425	8,5016	8,6392

(a – b) = nr. ml soluție de tiosulfat de sodiu 0,1*n* utilizați pentru titrarea bromului necesar oxidării acidului formic din soluția apoasă.

Pe soluții de acid acetic p.a. care au fost impurificate cu acid formic (0,2% acid formic) au fost efectuate numeroase analize bromometrice, precum și dozări prin metoda cu hipobromit de sodiu (după standardul britanic).

Rezultatele analitice obținute cu metoda cu hipobromit de sodiu sînt ilustrate în tabela 1, iar cele cu metoda N-bromacet-amido-bromură de potasiu sînt indicate în tabela 2.

Se constată că metoda de dozare a acidului formic din acidul acetic cu N-bromacetamidă — bromură de potasiu este afectată de o eroare relativă procentuală de $\pm$ 1,28% (media aritmetică a celor 10 erori relative procentuale).

Pentru studierea cineticii reacției dintre acidul formic și bromul elementar pus în libertate din sistemul redox:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-Br + KBr + CH_3-COOH =$$

$$= Br_2 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + CH_3COOH$$

s-au efectuat dozări cu N-bromacetamidă — bromură de potasiu pe o soluție apoasă de acid formic cu titrul (T = 0,00425). Rezultatele analitice sînt redate în tabela 3, precum și în figura 1.

Oxidarea acidului formic de către bromul elementar, pus în libertate în mediu acid de către sistemul N-bromacetamidă — bromură de potasiu, are loc într-un timp de numai 4 min.

Prelucrarea rezultatelor [55]

Prin metoda cu hipobromit de sodiu (standardul britanic vezi tabela 1) s-au obținut următoarele date statistice:

Media aritmetică generală $\bar{X} = 0{,}227\%$.

Dispersia de selecție $S^2 = 5{,}59 \cdot 10^{-4}$.

Eroarea medie pătratică a unei determinări $S = 2{,}36 \cdot 10^{-2}$.

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $S\bar{X} = 3{,}44 \cdot 10^{-3}$.

Pentru:

$P = 95\%$

$K = n - 1 = 9$

$t\ 95\% = 2{,}26$

$= tS\bar{X} = 2{,}26.\ 3{,}44 \cdot 10 = 7{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Dozarea acidului formic din acidul acetic după metoda cu N-bromacetamidă — bromură de potasiu (tabela 2), a furnizat următoarele date statistice:

Media aritmetică generală $\bar{X} = 0{,}2224\%$

Dispersia de selecție $S^2 = 5{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Eroarea medie pătratică a unei determinări $S = 2{,}36 \cdot 10^{-2}$

Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $S\bar{X} = 3{,}44 \cdot 10^{-3}$.

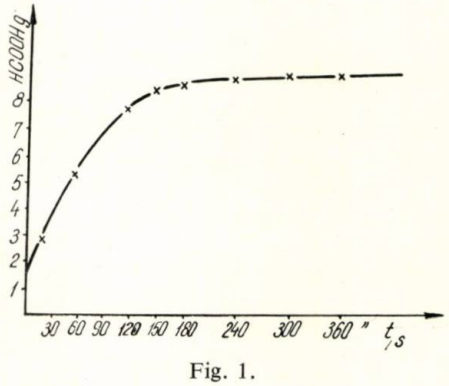


Fig. 1.

Pentru $P = 95\%$

$$K = n - 1 = 9$$

$$t_{95\%} = 2{,}26$$

$$t\bar{S}\bar{X} = 2{,}26 \cdot 3{,}44 \cdot 10^{-3} = 7{,}7 \cdot 10^{-3}.$$

Deoarece $(\bar{X} - A) < t\bar{S}\bar{X}$, în lumina datelor statistice pentru probabilitatea aleasă este în cazul de față următoarea: $0{,}003 < 0{,}0077$.

Deci, metoda de dozare a acidului formic este suficient de exactă.

3. Concluzii

S-a instituit o metodă nouă, rapidă și precisă pentru dozarea acidului formic din acidul acetic de sinteză. Timpul necesar pentru efectuarea unei dozări prin această metodă nu depășește 10—15 min.

Eroarea relativă procentuală a acestei metode este de $\pm$ 1,28% (media aritmetică a celor 10 erori relative procentuale).

În urma prelucrării rezultatelor analitice în mod statistic a rezultat că această metodă este suficient de precisă și rezultatele analitice sînt reproductibile.

Prepararea reactivului N-bromacetamidă — bromură de potasiu se face foarte ușor în orice laborator uzinal etc.

Soluțiile de N-bromacetamidă — bromură de potasiu sînt suficient de stabile (de ordinul 1—2 luni), dacă se păstrează la temperatură scăzută.

Metoda de dozare fiind simplă, comodă, rapidă și precisă, se pretează la dozări de acid formic în acidul acetic de sinteză produs finit.

De asemenea, se poate recomanda pentru aplicarea sa în toate laboratoarele de secție, în vederea controlului de fabricație la purificarea acidului acetic de către acidul formic.

Bibliografie

1. Portens și Ruysson, C., **82,** 1877, p. 1 504.
2. Déniges, G. În: Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, aug. 1907.
3. Commanduci. În: Z. Anal . Chem. **45,** 1906, p. 535.
4. Riesser, O. Z. În: Phys. Chem. **96,** 1916, p. 335.
5. Reisser, O. În: Biochem Z., **142,** 1923, p. 280.
6. Holberg, B. și Lindberg, S., **56,** 1923, p. 2 048.
7. Oberhauser, F. și Hesingher, W. În: Z. Anorg. Allg. Chem. **160,** 1927, p. 336.
8. Fuchs, P. În: Z. Anal. Chem., **78,** 1929, p. 125.
9. Osburn, O. L., Wood, H. G. și Weakman, C. H. În: Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 5, 1933, p. 247.
10. Weihe, H. O. și Iacobs, P. B. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 1936, p. 44.
11. Reid, J. D. și Weihe, H. D. În: Ind. Eng. Chem-Anal. Ed. 10, 1938, p. 271.
12. Khinoi, L. M. În: Sbornik Rabot Sanit-Prom. Khim. Inst. Higeny Truda, i Prof. Zabolevanii Leningrad Gorzdravotdele **81,** 1940.
13. Hopton, J. W. În: Anal. Chem. Acta, **8,** 1953, p. 429.
14. Balwat, S. și Sood, K. C. În: Anal. Chim-Acta **13,** 1955, p. 305.
15. Bose, O. J. În: Indi an Chem. Soc. **35,** 1958, p. 320.
16. Stamm, H. În: Angew. Chem. **47,** 1934, p. 791.
17. Rupp, E. În: Anal. Chem. **45,** 1900, p. 688.
18. Polak, H. L. În: Z. Anal. Chem., **176,** 1960, p. 34.
19. Polak, H. L., și alții. În: Z. Anal. Chem., **198,** 1963, p. 321.
20. Rupp, E. În: Arch. Pharm., **243,** 1905, p. 69.
21. Rupp, E. În: Arch. Pharm., **243,** 1905, p. 98.
22. Mader, H. În: Deutsch. Apotheker Zeitung **27,** 1912, p. 746.
23. Oberhauser, F. si Hensinger, W. În: Z. Anorg. und Allgem. Chem. **150,** 1927, p. 360.
24. Rosenthaler, L. În: Pharm. Acta Helv. **7,** 1932, p. 223.
25. Szeleny, V. G. Z. În: Intersuch Lebenson, **63,** 1923, p. 534.
26. Lazzari, G. În: Ann. Chem. Apllicata, **31,** 1941, p. 266.
27. Alicino, J. F. În: Ind. Eng. Chem, Anal. Ed. 15, 1943, p. 764.
28. Poethke, W. În: Pharm. Zentralhalle, **86,** 1947, p. 357.
29. Schulek, E., Burger, K. și Gaizer, F. În: Acta Pharm. Hung. **31,** 1961, p. 24.
30. Verme, R. M. și Bosse, S. J. În: Indian Chem. Soc. **39,** 1962, p. 329.
31. Sharma, N. N. În: Z. Anal. Chem. **157,** 1957, p. 110.
32. Mathur, N. K., Rao, S. P. și Chowdharg, D. R. În: Anal. Chim. Acta **24,** 1961, p. 533.
33. NcNair, D. S. În: Chem. News **55,** 1961, p. 229.
34. Dahr, N. R. În: J. Chem. Soc. **111,** 1917, p. 690.
35. Gopala, Rao, G. În: Talanta Anglia, **13,** nr. 11, 1966, p. 1473 —1 495.
36. Rupp, E. În: Arch. Pharm. **243,** 1905, p. 98.
37. Cuny, L. J. În: Pharm. Chem. **8,** nr. 3, 1962, p. 112.
38. Alicino, J. F. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 1943, p. 764.
39. Verma, R. M. și Bose, J. În: Indian Chem. Soc. **38,** 1961, p. 109.
40. Stainer, C. și Massart, J. Congr. Pharm., Liège, **186,** 1934, p. 1935.
41. Perlin, A. S. În: Anal. Chem. **26,** 1954, p. 1 053.
42. Hayden, M. S. În: Chem. ZB I. 1935, I. 116.
43. Grand, W. M. În: Anal. Chem. **20,** 1948, p. 267.
44. Cercel, P. S. și Antropovj, L. I. În: Anal. Himii, **13,** 1958, p. 354.

44 *a*. Osburn, O. L., Wood, G. H. și Werkman, C. H. În: Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. 5, 1933, p. 247.

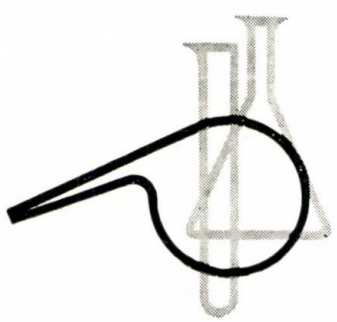
44 *b*. Warner, B. R. și Raptis, L. Z. În: Anal. Chem. **27,** 1955, p. 1 783.

45. Albert, F. și Greff, C. Analiza chimică și organică, Editura tehnică, București, 1962, p. 260, 261.

45 *a*. Bauer, M. Die organische Analyse, 4 Auflage, Leipzig, 1960. p. 287—282.

45 b. Ashworthr, M. R. F. Titriemtric organic Analysis, Part II, 1965 Interscience Publishers New York, London Sydney.

46. * * * Standard Britanic Britissh Standard, 1950, p. 576.
47. * * * Standard Indian Acid acetic I. S. 1955, p. 695.
48. * * * Organic Syntheses Collective IV, p. 104.
49. Bredt, J. și Hof, H. **33,** 1900, p. 21.
50. Blehrend, R., Schreiber, H. În: Ann. 1901, p. 375.
51. Mauguin, C. În: A. Ch. 8, **22,** 1911, p. 302.
52. Winstein, R. B., Henderson. În: Am. Soc. **65,** 1943, p. 2 198.
53. Buckles, R. E. În: Am. Soc. **71,** 1949, p. 1158.
54. Houben — Weyl. Methoden der organischen Chemie, Verbindungen Brom und Iod 5/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1960.
55. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă, Volumetria. Ediția IV, Editura de stat didactică și pedagogică, București, 1964, p. 1—19.



SCURTE COMUNICĂRI

Graţiela Stănescu şi Mariana Keul: **Determinarea spectrofotometrică în infraroşu a α-naftolului şi α-naftilcarbonatului, din amestecuri în toluen**

Problema dozării α-naftolului şi α-naftilcarbonatului din amestecuri în toluen prin metodele chimice obişnuite este foarte dificilă, datorită interferenţelor celor două substanţe în prezenţă.

Analiza acestor amestecuri s-a realizat printr-o metodă spectrofotometrică în infraroşu pusă la punct în laboratorul nostru, care constă din măsurarea absorbţiilor benzilor de la 1 790 şi 3 545 cm^{-1} caracteristice, respectiv, α-naftilcarbonatului şi α-naftolului. Conform referinţelor de literatură [1], [2], [3] şi [4], banda de la 1 790 cm^{-1} se datoreşte grupei carbonilice din α-naftilcarbonat, în timp ce vîrful de la 3 545 cm^{-1} corespunde grupelor OH libere din α-naftol.

S-a lucrat cu spectrofotometrul de infraroşu UR_{10}, Zeiss-Jena, pe intervalele 1 700—1 800 cm^{-1} şi 3 500—3 600 cm^{-1}, cu prismele de NaCl şi LiF. Probele au fost analizate ca atare sau în soluţie de toluen de concentraţie circa 5%, în cuva de 0,0096 cm NaCl.

Pentru dozarea α-naftolului şi α-naftilcarbonatului s-au stabilit curbele de etalonare din figurile 1 şi 2. Graficele au rezultat

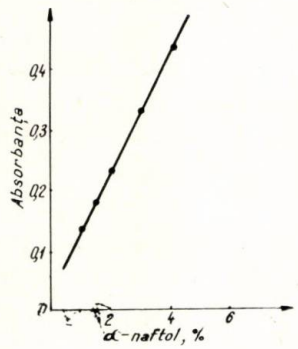


Fig. 1.

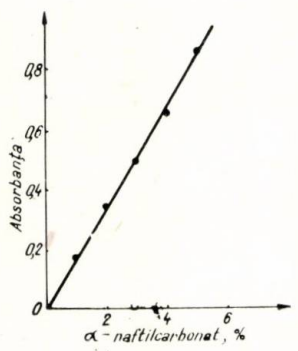


Fig. 2

din măsurarea absorbantelor de la 3 545 cm^{-1} şi 1 790 cm^{-1}, în funcţie de concentraţia celor două componente, pe o serie de amestecuri de substanţe etalon, în proporţii variind între 1 şi 5% după cantitatea existentă în probele de analizat.

Ca etalonare s-au utilizat α-naftol p.a. şi α-naftilcarbonat purificat prin recristalizări repetate din alcool.

Tabela 1 conţine rezultatele obţinute la dozarea α-naftolului dintr-o serie de amestecuri sintetice, care conţin şi α-naftilcarbonat, în toluen.

Tabela 1

Nr. crt.	α-naftol, % introdus	α-naftol, % găsit	Diferenţa	E, %
1	2,6	2,52	—0,08	—3,1
2	3,1	3,12	+0,02	+0,6
3	2,1	2,12	+0,02	+0,9

În mod similar se redau în tabela 2 rezultatele care s-au obţinut la dozarea α-naftilcarbonatului prin metoda descrisă, din amestecuri sintetice care mai conţin α-naftol şi toluen.

Tabela 2

Nr. crt.	α-naftilcarbonat, % introdus	α-naftilcarbonat, % găsit	Diferenţa	E, %
1	1,3	1,3	0	0
2	1,8	1,85	+0,05	+2,7
3	2,8	2,87	+0,07	+2,4
4	4,8	4,8	0	0
5	3,6	3,5	—0,1	—2,8

După cum rezultă din tabele, eroarea metodei nu depăşeşte ±3,0%.

Concluzii

Se descrie o metodă spectrofotometrică în infraroşu de dozare a α-naftolului şi α-naftilcarbonatului din amestecuri în toluen.

Eroarea metodei nu depăşeşte ±3,0%.

1. Minatov, H. În: Bull. Chem. Soc. Japan **36**, nr. 8, 1963, p. 1 020.
2. Armand, Y. şi Arnaud, P. În: Bull. Soc. Chim. France nr. 3, 1964, p. 455.
3. Rao C.N.R. Chemical Applications of. infrared Spectroscopy, New York, 1963.
4. Bellamy, L. J. The Infrared Spectra of. Complex Molecules, London, 1954.

Al. Butucelea: **Cuvă în ultraviolet pentru temperaturi joase**

Necesitatea obţinerii spectrelor de absorbţie în ultraviolet ale unor substanţe pure sau în soluţie la temperaturi scăzute sau în fază solidă a impus în ultimii ani construirea a numeroase modele de cuve destinate acestui scop [1—3]. Pe lîngă asemănarea de principiu, aceste modele prezintă multe deosebiri, provenind fie din diversitatea de scopuri pentru care sînt destinate, fie din specificul aparatului spectral pentru care sînt adaptate.

În cele ce urmează va fi descris un model de cuvă realizat pentru a fi montat pe bancul optic al spectrografului cu reţea plană PGS-2 (Zeiss), dar care ar putea fi adaptat şi la alte aparate care dispun de un spaţiu corespunzător pentru cuve şi care lucrează cu un singur fascicul. Cu ajutorul acestei cuve pot fi obţinute spectre de absorbţie în domeniul ultraviolet apropiat şi vizibil, pentru soluţii care se menţin transparente în starea de sticlă solidă (cu o grosime de strat între 2 şi 10 mm), precum şi ale substanţelor pure, depuse sub formă de pelicule pe ferestre de cuarţ. Utilizarea cuvei ar putea fi, de asemenea, extinsă şi la măsurători în lumina polarizată.

Ansamblul cuvei este reprezentat schematic în figura 1. Cuva propriu-zisă (*A*) este confecţionată din tuburi de cuarţ (28 mm∅), tăiate la lungimi diferite, după necesităţi (2—10 mm) şi cu marginile fin şlefuite; la ambele capete se lipesc ferestre optice de cuarţ, după ce în prealabil s-a practicat în marginea tubului un orificiu pentru introducerea acului de seringă. S-a găsit că un bun adeziv este *glyptalul* (un poliester ftalic, format prin încălzirea a circa 30 de părţi glicerină cu circa 70 de părţi anhidridă ftalică), care rezistă atît la acţiunea multor solvenţi (alcooli, eteri, hidrocarburi etc.), cît şi la şocurile termice destul de puternice la care cuva este supusă. Cuva *A*, umplută cu soluţia de studiat, este introdusă în manşonul cilindric *B*, confecţionat din alamă, care asigură răcirea uniformă. Refrigerentul (azot lichid) este introdus prin tubul *C*, surplusul putînd ieşi printr-un tub similar, situat simetric cu primul faţă de planul longitudinal vertical. Pentru a preveni condensarea vaporilor de apă din atmosferă pe feţele cuvei, aceasta, împreună cu manşonul, este introdusă într-un tub de sticlă *D*, închis la ambele capete cu piesele *E* (din plexiglas); în centrul acestora sînt montate tuburile de cuarţ *F*, închise la capătul exterior cu ferestre optice de cuarţ. Pentru lipirea acestora, ca şi pentru lipirea tubului *F* pe discul *E*, s-a folosit *araldite*. La capătul exterior al ambelor tuburi *F* s-a bobinat o rezistenţă de încălzire de circa 200 Ω, necesară pentru menţinerea unei temperaturi de 20—30°C pe feţele de cuarţ. Piesele *E* sînt fixate pe tubul *D*, pe garnituri de cauciuc inelare, cu ajutorul a trei şuruburi *G* dispuse la 120°; două din ele, cele inferioare, servesc totodată la spijinirea întregii cuve pe bancul spectrometrului. Rezistenţa electrică este alimentată de la un autotransformator cu 20—40 V. Piesa de sticlă *D* este prevăzută cu două tuburi *H*, terminate cu şlifuri normale, prin care pătrund tuburile de aducţiune şi evacuare a refrigerentului *C*; fixarea se face prin garnituri de *teflon* (*I*, *J*), pentru a împiedica o răcire excesivă a piesei *D—E—F*. Tuburile *H* sînt înfăşurate cu azbest. Prin orificiul *K* se sufiă pe toată durata răcirii şi înregistrării spectrelor azot gazos, care în prealabil este bine uscat atît cu CCl_2, cît şi cu ajutorul unei trape de azot lichid. Bateria de termocupluri *L* este astfel dispusă încît

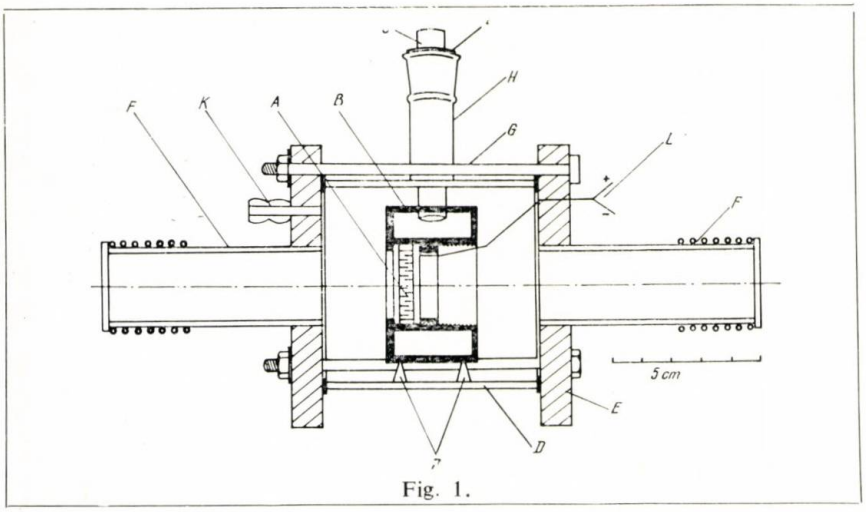


Fig. 1.

sudura rece să atingă fereastra cuvei *A*. Cuva a fost verificată cu ocazia obţinerii unui mare număr de spectre [4]. În general congelarea probei se poate obţine în 5—10 min, consumînd 500—800 ml de azot lichid, după volumul cuvei *A*; după aceasta, temperatura poate fi uşor menţinută constantă (±2°C), cu un consum redus de azot (2 000 ml/h). Un sistem de micşorare a consumului de azot lichid, permiţînd totuşi o termostatare mai bună, este în studiu.

1. Sandorfy, C. În: Can. Spectroscopy, **10**, 1965, p. 85.
2. Patenaude, J. L. Thèse, University of Montréal, Canada.
3. Lafrenz, C. şi Jander, J. În: Spectrochim. Acta, nr. **23A**, 1967, p. 217.
4. Sahini, V. E., Pirtea, Th. şi Butucelea, A. În: Rev. Roumaine Chim., 1968 (va apărea).

Gh. Galaţchi şi Vl. Fârşirotu:

Termometru de condensare cu oxigen pentru măsurarea temperaturilor între 77 **şi** 91°K

În laboratoarele în care se fac experimentări la temperatura azotului sau a aerului lichid apare necesitatea măsurării temperaturii băii de frig.

În lucrare se prezintă un termometru bazat pe o schemă constructivă simplă, cu ajutorul căruia se pot măsura şi controla temperaturi în intervalul 77—91°K cu o precizare de aproximativ 0,03%. Funcţionarea dispozitivului propus se bazează pe măsurarea presiunii vaporilor saturanţi de oxigen la temperatura care trebuie determinată.

În tabela 1 sînt prezentate valorile presiunii vaporilor saturanţi de oxigen la diferite temperaturi [1.]

Din graficul funcţiei $p = f(T)$ se observă că variaţii mici ale temperaturii produc variaţii mari ale valorii presiunii (fig. 1). În conformitate cu ecuaţia Clausius-Clapeyron [2,] pentru un interval de temperatură pe care se poate considera căldura de vaporizare constantă, datele tabelei 1 reprezentate grafic în planul $\left(\frac{1}{T}; \log p\right)$ trebuie să dea puncte care

Tabela 1

T°K	68,5	71,6	77,5	81,0	86,1	90,1
Ttorri	36,1	64,0	162,2	263,2	493,3	760,0

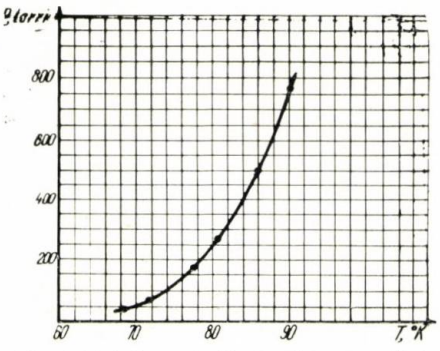


Fig. 1. Variaţia presiunii vaporilor saturanţi ai oxigenului cu temperatura.

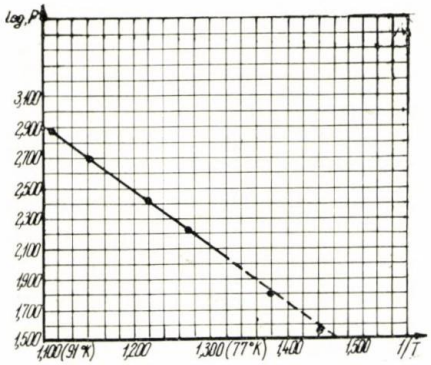


Fig. 2. Reprezentarea logaritmică a presiunii vaporllor saturanţi în funcţie de 1/T.

se aliniază după o linie dreaptă. Acest lucru este arătat în figura 2. Se observă o bună aliniere a punctelor experimentale între 77 şi 91°K. Pentru acest interval de valori, temperatura se poate calcula cu ajutorul următoarei relaţii:

$$T = \frac{375}{7{,}047 - \log p}, \qquad (1)$$

unde p este presiunea vaporilor saturanţi de oxigen măsurată experimental.

În figura 3 este prezentată schiţa termometrului construit. Este realizat din sticlă rezistentă la şocuri termice, diametrul tuburilor de legătură fiind de 10 mm. Evacuarea aerului din aparat se face cu ajutorul unei pompe rotative de vid, prin intermediul robinetului *R*. Umplerea termometrului cu oxigen se face prin descompunerea termică a unei cantităţi de

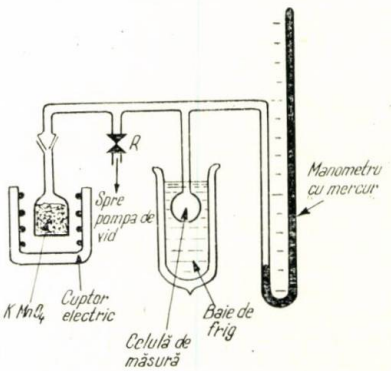


Fig. 3. Schiţa termometrului de condensare.

aproximativ 20 g de permanganat de potasiu (p.a.), introdusă într-o celulă racordată la aparat printr-un şlif. Celula de măsură în care se realizează condensarea oxigenului are un volum de aproximativ 10 cm³. Această celulă se imersează în baia de frig a cărei temperatură dorim s-o măsurăm. Se remarcă faptul că nivelul de imersare nu are nici-o influenţă asupra rezultatului măsurătorii. Presiunea vaporilor de oxigen în echilibru cu oxigenul lichid din celula de măsură este citită pe manometrul cu mercur.

Modul de lucru pentru efectuarea unei măsurători este următorul:

— se evacuează aerul din termometru pînă cînd mercurul din manometru ajunge la acelaşi nivel în cele două ramuri;

— se închide robinetul *R*;

— se imersează celula de măsură în baia de frig; se încălzeşte celula cu permanganat de potasiu la aproximativ 150°C, urmărindu-se pe manometru creşterea presiunii pînă se constată o tendinţă de stabilizare; aceasta înseamnă că în aparat este suficient oxigen (viteza de descompunere a permanganatului de potasiu este egală cu viteza de condensare) şi se poate întrerupe încălzirea;

— se aşteaptă pînă cînd se stabilizează presiunea în aparat (după întreruperea încălzirii presiunea începe să scadă); se citeşte valoarea de echilibru a presiunii oxigenului p; cu ajutorul relaţiei (1) se calculează temperatura băii de frig;

— urmărind indicaţia manometrului, se poate controla dacă temperatura băii de frig variază în timp (o variaţie a presiunii de 1 torr este echivalentă cu o variaţie a temperaturii de aproximativ 0,05°K).

La terminarea măsurătorii, pentru evitarea suprapresiunilor, celula de măsură este scoasă din baia de frig numai după ce s-a evacuat oxigenul din aparat.

Termometrul descris a fost folosit de autori pentru controlul temperaturii azotului lichid în măsurătorile de suprafeţe specifice din izoterme de adsorbţie.

1. * * * Manualul inginerului chimist. Editura AGIR, Bucureşti, 1948, I, p. 848.
2. Niac, Gavril. Chimie-fizică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966, p. 287.

Cronică

DIN ACTIVITATEA C.N.I.T.

Simpozionul „Tendințe moderne în fabricarea și utilizarea îngrășămintelor pe bază de uree"

Ca urmare a unor sugestii date la consfătuirea privind chimizarea agriculturii, organizată de CNIT și Ministerul Industriei Chimice în anul 1967 și anume — organizarea unor simpozioane referitoare la industria îngrășămintelor în țara noastră, în ziua de 26 aprilie 1968 a avut loc la Combinatul de îngrășăminte cu azot Piatra Neamț un simpozion privind unele probleme actuale în fabricarea și folosirea ureei în țara noastră.

La simpozion au luat parte reprezentanți ai Ministerului Industriei Chimice, ai Consiliului Superior al Agriculturii, ai institutelor de cercetări și proiectări din cele două sectoare, ai combinatelor de îngrășăminte din țară, cum și ai catedrelor de agrochimie și tehnologie anorganică.

Din partea combinatului, simpozionul a fost deschis de către ing. șef D. Costin, dezbaterile fiind apoi conduse de către ing. Anton Constantinescu, director în Direcția tehnică a Ministerului Industriei Chimice.

Primul referat, susținut de dr. docent ing. Gr. Coculescu, consilier la ICCA, s-a ocupat de „Folosirea în agricultură a îngrășămintelor cu uree".

S-a arătat că pe plan mondial, ponderea îngrășămintelor cu uree între îngrășămintele cu azot crește mereu, în prezent fiind de 20%; cercetările agricole acordă în prezent prioritate ureei ca îngrășământ.

În țara noastră au fost supuse cercetării soluri acide, soluri exagerat alcaline, soluri cu textură ușoară și soluri nisipoase, urmărindu-se eficacitatea și levigabilitatea îngrășămintelor cu uree în comparație cu azotatul de amoniu.

Cercetările efectuate au dus la concluzii pozitive privind posibilitatea de a se aplica ureea în timpul arăturii de vară și în cursul vegetației. Astfel, în urma experimentărilor de la Livada, pe sol acid, s-a constatat că ureea nu este mai puțin eficace decît azotatul de amoniu; la cartofi s-a obținut o creștere de producție chiar mai mare, prin folosirea ureei — decît a azotatului de amoniu (64 față de 34%). La Preajba, județul Gorj, aplicîndu-se 100 kg îngrășăminte cu azot și 300 kg superfosfat pe hectar, recoltele realizate erau superioare celor obținute cu azotat de amoniu (de exemplu 4 030 kg în cazul ureei, față de 3 000 kg cu azotat de amoniu).

Producînd o creștere a *p*H-ului, ureea are o acțiune pozitivă asupra solurilor acide. De aceea, poate fi aplicată cu bune rezultate pe solurile acide la grîu, cartofi, porumb și chiar la sfecla de zahăr. La aceasta, ureea poate fi aplicată și la prașila a doua, realizîndu-se astfel o reducere de timp la aplicare.

Experiențele efectuate pe soluri nisipoase (de exemplu la Tîmburești) au arătat că ureea este mai eficace decît azotatul de amoniu, cu atît mai mult cu cît ea nu este levigabilă.

În plus, studiile efectuate la institutul de cercetări pentru cereale și plante tehnice de la Fundulea, au dovedit că datorită însușirilor fizice, concentrarea, higroscopicitatea redusă etc., ureea este mai rentabilă decît azotatul de amoniu.

Ing. Anișoara Mănciulescu IPRAN, a prezentat un referat privind „Elemente de tehnică nouă în tehnologia fabricării ureei". Se arată că pe plan mondial se preconizează pînă la sfîrșitul anului 1970, o creștere la 30 mil. t/an. Dezvoltarea înregistrată de industria ureei se datorește creșterii capacității liniilor de fabricație atît a amoniului cît și a ureei și scăderii prețului de cost. În prezent, liniile de uree merg pînă la 800 t/zi și se preconizează chiar linii pînă la 1 500 t/zi. Reacția se realizează în două trepte: formarea carbamatului de amoniu și descompunerea carbamatului în uree și apă.

Se lucrează în exces de amoniac pentru ca tot bioxidul de carbon să fie trecut în carbamat, trecerea în uree fiind numai de 50—75%. Tehnologia modernă folosește în mod curent presiuni de 200—250 atm.

Recuperarea amoniacului și recircularea produselor neintrate în reacție constituie și în prezent obiective principale ale cercetării în vederea obținerii unui produs economic.

Referatul a prezentat diferite date asupra rezolvării propunerilor recente ale constructorilor de aparate pentru industria azotului. Astfel, Stamicarbon propune procedeul stripping, care pleacă de la utilizarea unei presiuni înalte la descompunerea carbamatului de amoniu.

Procedeul chemico folosește tot stripping-ul, însă nu a putut fi încă experimentat deoarece necesită un flux de 1 500 t/zi; indicațiile date arată însă că investițiile și consumurile specifice sînt mult mai reduse.

Firma japoneză Toyo Koatsu propune un procedeu integrat al fabricației ureei în fabricația amoniacului: bioxidul de carbon se elimină la presiune ridicată prin absorbție de carbamat de amoniu (integrare în fluxul fabricării amoniacului), eliminîndu-se pierderile de carbamat de amoniu. De saemenea, dispar operațiile de regenerare, precum și distilarea amoniacului din soluțiile din absorberele de presiune înaltă și joasă ș. a. Un dezavantaj l-ar constitui conținutul ridicat de gaz inert din amoniac, ca și mărirea cu 20% a energiei electrice. Se prevede că în viitor, la o capacitate de 1 000 t/zi, se vor putea introduce compresoarele centrifugale pentru bioxid de carbon și pompe centrifugale de amoniac.

O problemă dificilă este cea a folosirii utilajelor de presiune înaltă, din cauza dimensiunilor lor mari, atunci cînd este vorba de o singură linie. Pentru căptușirea reactorului de sinteză a ureei se utilizează titanul și zincul, materiale mai rezistente decît oțelul inoxidabil folosit în practica curentă.

Japonezii au introdus mașinile de calcul în tehnologia fabricării ureei. Computerul propus indică parametrii necesari a fi reglați pentru obținerea eficientă a ureei (Osaka, Japonia).

În țara noastră unde procesul de fabricație a ureei este în plină dezvoltare, se preconizează drept rațională introducerea procedeului stripping și a schemei de fabricație cu conținut scăzut de biuret.

Ing. C. Nițelea, de la Combinatul chimic-Craiova și ing. D. Costin de la Combinatul chimic Piatra-Neamț, au arătat dificultățile ivite la punera în funcțiune a instalației Stamicarbon la Craiova și mijloacele necesare pentru îmbunătățirea calității ureei la Piatra-Neamț.

Ing. Cl. Mătaseși și ing. Eugenia Tonca au prezentat referatul: „Probleme noi în valorificarea superioară a ureei", care preconizează, acolo unde fabricația ureei este mai puțin economică, utilizarea ureei ca intermediar prin folosirea reacțiilor de condensare, amidare, metateză. Se obțin produse valorificabile ca: cloruri, medicamente, produse fitofarmaceutice ș.a.

Dr. ing. E. Pincovski, în colaborare cu ing. Eugenia Tonca, a arătat care sînt „condițiile tehnice pentru reducerea conținutului de biuret în uree, trăgînd concluzia că atunci cînd această reducere se face în timpul procesului de fabricare, procedeul este mai ieftin, iar cînd reducerea se face în ureea fabricată, produsele sînt mai pure.

Discuțiile pe marginea referatelor prezentate au fost purtate la un nivel tehnic și științific deosebit, arătîndu-se între altele (ing. Petrescu I. C. Z.) că pentru zootehnie conținutul în biuret are un rol pozitiv în hrana animalelor. Tov. A. Mănciulescu a precizat că procedeele moderne permit obținerea unei urei cu un conținut mai mare sau mai mic de biuret.

În concluzie, prof. ing. Anton Constantinescu a subliniat întocmirea unor studii economice privind optimizarea instalațiilor în funcțiune cum și necesitatea mobilizării mai mari a cercetătorilor din învățămîntul superior la rezolvarea problemelor tehnice puse de industria de îngrășăminte. De asemenea evidențiază aportul cercetătorilor din sectorul agricol pentru determinarea eficacității ureei ca îngrășământ. Din partea secției de chimie a CNIT, ing. S. Benari a arătat importanța acestui simpozion, legat de celelalte manifestări ale Comisiei de îngrășăminte din Sectorul de chimie, CNIT.

Simpozionul „Rolul și importanța informării și documentării în chimie" Brașov, 1968

În ziua de 24 aprilie 1968 a avut loc în Brașov simpozionul „Rolul și importanța informării și documentării în chimie" organizat de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Secția Chimie — în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice — Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere.

Au fost prezenți specialiști din Ministerul Industriei Chimice, Academia Republicii Socialiste România, Oficiul de stat pentru invenții, cadre din învățămîntul

superior, institute și întreprinderi ale industriei chimice și de prelucrare a țițeiului, centre și oficii de documentare ale unor ministere.

Cuvîntul de deschidere a simpozionului a fost rostit de conf. Drimuș Iosif, președintele Secției de Chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor.

Au fost prezentate apoi scurte rezumate ale referatelor simpozionului publicate și difuzate anticipat:

Evoluția publicațiilor în domeniul chimiei — de chim. Pia Atanasiu și ing. Natalia Grecu, — Centrul de documentare științifică al Academiei Republicii Socialiste România;

Valorificarea literaturii chimice în cercetare, proiectare și producție — de ing. Mircea Gherman și dr. ing. Laura Grigoriu, — Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere;

Rolul informării și documentării în domeniul chimico-farmaceutic — de ing. Ion Istrate, — Institutul de cercetări chimico-farmaceutice București;

Documentarea în sprijinul activității de proiectare în IPROCHIM — de ing. Ivonne Sterian, ing. Valeriu Rusescu și ing. Jean Camil;

Organizarea informării și documentării în literatură de brevete și rezultate obținute pînă în prezent la IPROSIN; Măsuri ce se pot lua pentru perfecționarea acestei activități — de ing. Emil Dumitrescu;

Cercetarea și valorificarea literaturii de brevete la uzina de fibre sintetice Săvinești — de doctorand ing. Iancu Herșcovici;

Documentarea și informarea tehnico-științifică în industria de biosinteză — de ing. Rudolf Lewin, biolog M. P. Toma și ing. S. Weissbuch — Fabrica de antibiotice Iași.

Din cuvîntul numeroșilor participanți la discuții, au ieșit în evidență următoarele aspecte mai importante:

a. Organizarea și funcționarea serviciilor de documentare din institute și din întreprinderi trebuie legiferată, cît mai curînd, precizînd totodată atribuțiile funcției de inginer documentarist, pentru a da conducerilor unităților cadrul legal necesar pentru organizarea științifică a activității de informare și documentare științifică și tehnică.

b. Este necesar ca, în special, inginerii și tehnicienii din întreprinderi să fie bine edificați asupra rolului și funcțiilor informării și documentării în etapa actuală de dezvoltare a științei și a tehnicii. În acest sens este indicat ca specialiștii Centrului de documentare al industriei chimice și petroliere să facă expuneri și să aibă convorbiri la locul de muncă cu inginerii și tehnicienii din întreprinderi și institute.

c. Întrucît în acest an va începe aplicarea sistemului internațional de clasificare a brevetelor — sistem la care a aderat Republica Socialistă România și întrucît și în sistemele naționale de clasificare a brevetelor s-au făcut modificări, este necesar ca, în colaborare cu specialiștii Oficiului de stat pentru invenții, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere să continue instruirea documentariștilor din institute și din întreprinderi în sensul arătat.

d. Unii participanți la simpozion au solicitat ca, în afară de instructajele cu documentariștii din institutele și întreprinderile industriei chimice și petroliere, Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere să dea îndrumările necesare și să urmărească aplicarea lor consecventă în unități, în scopul unificării metodelor de lucru și a modului de prezentare a materialelor documentare.

Ca urmare a recomandărilor Consfătuirii pe țară a chimiștilor analiști *ținută în zilele de 24—25 mai a.c. la Piatra Neamț, urmează a fi editat un volum cuprinzînd lucrările prezentate.*

In vederea stabilirii tirajului, cei interesați sînt rugați să transmită comenzile ferme pînă la data de 31 August a.c. la Consiliul național al inginerilor și tehnicienilor — Secția chimie: București sectorul 1. Calea Victoriei Nr. 118. Prețul informativ: 40 lei.

ȘTIRI DIN INTREPRINDERI

La Uzina de alumină din Oradea a intrat în funcțiune, cu aproape două luni înainte de termen, un nou cuptor de calcinare, în care, la o temperatură de circa 1 200 de grade, are loc transformarea hidratului de aluminiu în alumină.

Prin intrarea în funcțiune a noilor instalații, capacitatea de calcinare asigură nivelul de producție stabilit pentru etapa a doua de dezvoltare a uzinei.

La uzina „Colorom" Codlea, acțiunea de sporire a producției destinate exportului, însușirea în fabricație a unor noi produse solicitate de beneficiarii externi, este strîns împletită cu cea de restrîngere treptată a importului. Pe această cale a fost sporită capacitatea de producție la cea de a doua instalație de β-naftol și s-a asigurat obținerea unui produs cu o concentrație de 99% și un conținut de α-naftol de maximum 0,2%, solicitat la export. Prima unitate de β-naftol a fost reprofilată pentru producția de acetat metanilic și metaaminofenol.

De remarcat este activitatea colectivului uzinei pe linia lărgirii gamei de sortimente. Printre noile produse obținute aici în ultimul timp se numără o serie de coloranți complecși, coloranți rezistenți la lumină, coloranți rezistenți pentru semilină și fibre sintetice, pigmenți și intermediari organici. Numai prin realizarea colorantului negru direct BA și a pigmentului albastru ftalocianinic se vor realiza economii la import în acest an, în valoare de 4 milioane lei. Specialiștii uzinei urmăresc în continuare obținerea de noi produse cum ar fi: pigmenți pentru imprimare, coloranți pentru fibre poliacrilonitrilice, poliesterice etc.

Pe șantierul Platformei chimice din Pitești, a început construcția unei stații de epurare a apelor reziduale, cu o capacitate de 600 m³/h. În cadrul acestei unități vor fi tratate chimic și biologic apele reziduale rezultate din procesul de fabricație a combinatului chimic și rafinăriei. În acest scop, sînt construite: bazine de omogenizare, cu o capacitate de 4 800 m³, stație de pompe, separatoare, decantoare, cuve de oxidare biologică etc.

Tot aici s-a prevăzut montarea unor instalații de neutralizare și oxidare și a unei instalații de tratare a nămolurilor în scopul valorificării lor. Funcționarea complet automatizată a stației este urmărită de la un tablou de comandă.

La finele anului trecut, la Uzina de superfosfat și acid sulfuric Năvodari, au început importante lucrări în vederea dezvoltării producției și ridicării indicilor de calitate. Numai pe baza capacităților ce urmează să fie puse în funcțiune anul acesta, se va obține un spor de producție de 2 000 t acid sulfuric.

Planul de dezvoltare al Uzinei chimice de la Năvodari prevede de asemenea construirea a două linii pentru fabricarea acidului fosforic, o nouă linie pentru acidul sulfuric, o instalație pentru măcinarea fosforitelor, precum și o secție de granulare a superfosfatului. Lucrările de investiții au ca scop final, pe lîngă creșterea producției de îngrășăminte, granularea întregii cantități de superfosfat și dublarea gradului de concentrare a acestuia în substanță activă.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Problema alegerii tehnologiei celei mai economice de fabricare a îngrășămintelor fosfatice a devenit din ce în ce mai intens discutată în publicațiile de specialitate datorită creșterii prețului sulfului.

Întrucît numai în S.U.A. în ultimile 12 luni prețul tonei de sulf a crescut de la circa 28 la 43 dolari, atacul fosforitelor cu acid sulfuric duce la un preț de revenire al acidului fosforic ce poate deveni prohibitiv pentru instalațiile mici.

Producătorii de îngrășăminte fosfatice s-au orientat în această situație în trei direcții diferite în canalizarea de noi investiții pentru sporirea producției acestora.

O primă cale este aceea a realizării unor instalații de acid fosforic de capacități foarte mari cum ar fi cea pusă în funcțiune la Avonmouth — Anglia care produce într-un singur reactor 600 t acid fosforic pe zi, sub formă de soluție de 30% P_2O_5 care poate fi concentrată în evaporatoare de grafit la 50—54% P_2O_5. Acidul sulfuric necesar este asigurat de o uzină de prelucrarea metalelor neferoase prin prăjirea sulfurilor de zinc.

Instalații de acid fosforic pe cale umedă, de capacități mari, sînt în curs de construcție și în alte țări, în deosebi în regiunile în care există posibilitatea prelucrării sulfurilor metalelor neferoase, care asigură acidul sulfuric necesar atacării rocilor fosfatice.

Cea de a doua cale de sporire a producției de îngrășăminte fosfatice, în lipsa surselor de sulf și în condițiile existenței de gaze naturale sau de produse petroliere ieftine, constă din înlocuirea acidului sulfuric cu acid azotic, în atacul rocilor fosfatice, respectiv fabricarea de nitrofosfați.

Interesul suscitat de nitrofosfați a generat apariția a cel puțin cinci procedee, care și-au găsit toate aplicații industriale, într-o perioadă de timp relativ scurtă, fiecare dintre acestea prezentînd o serie de avantaje și dezavantaje în comparație cu celelalte.

Una din variantele interesante de fabricare a nitrofosfaților, elaborată în R. S. Cehoslovacă sub denumirea de procedeul SCHZ, constă din răcirea directă a masei de reacție, rezultată după atacul rocilor fosfatice cu acid azotic. Această răcire care se realizează prin injectarea directă a unui fluid volatil ca de exemplu butanul, propanul sau bioxidul de carbon, permite realizarea unui proces de cristalizare continuă a azotatului de calciu, în mod uniform, fără formarea de depozite pe pereții cristalizatoarelor. Cristalele de azotat de calciu astfel formate, fiind mari și de forme regulate, sînt ușor filtrabile, reducîndu-se astfel pierderile de acid fosforic, pe care le prezintă alte procedee la această fază. Procedeul descris, aplicat în R. S. Cehoslovacă într-o instalație industrială de 700 t/zi îngrășăminte complexe, este reutilizat în prezent la construirea unei instalații similare în Spania. Instalații de nitrofosfați se construiesc în prezent și în alte țări, care dispun de baze de materii prime pentru industria azotului și în care lipsa de sulf se face tot mai resimțită.

Cea de a treia cale de extindere a fabricării îngrășămintelor cu fosfor constă în utilizarea fosforului elementar, obținut prin cuptor electric, ca materie primă. Studii recente întocmite în S.U.A. au dus la concluzia că în cazul unui preț de cost redus al energiei electrice acidul fosforic rezultat din fosfor elementar nu revine mai scump decît cel obținut prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric.

Pentru instalații de capacități anuale de 200 000 t P_2O_5 investiția este de aproximativ 28 milioane dolari, în cazul obținerii acidului fosforic cu ajutorul cuptorului electric, față de 16 milioane dolari, în cazul obținerii pe cale umedă. În condițiile actuale ale prețurilor din S.U.A., respectiv 43 dolari pe tona de sulf, 4,50 dolari pe t de roci fosfatice și 0,004 dolari pe kWh, prețul de cost, fără cota de amortizare a instalației, revine la 75 dolari/t de P_2O_5 în cazul procedeului cu furnal electric și la 83 dolari/t de P_2O_5 în cazul procedeului pe cale umedă.

În favoarea utilizării procedeului prin furnal pledează și faptul că fosforul elementar constituie cea mai economică formă de transport în zonele de consum, o tonă de fosfor echivalînd în P_2O_5 cu 7,5 t roci fosfatice plus 2,2 t sulf, sau cu 5 t superfosfat triplu. Calculele efectuate în S.U.A. demonstrează că este mult mai economică amplasarea uzinelor de îngrășăminte fosfatice chiar în zonele de consum, cu condiția utilizării de fosfor elementar produs în imediata apropiere a zăcămintelor de fosfați, decît transportul fosfaților la zonele de consum și transformarea lor în îngrășăminte cu fosfor în aceste zone. În condițiile din S.U.A. în această variantă se economisesc circa 16 dolari/t de P_2O_5. Această economie face ca procedeul de obținerea fosforului prin cuptor electric să rămînă competitiv chiar în ipoteza scăderii prețului de vînzare al sulfului.

Tot în favoarea procedeului de obținere a fosforului prin cuptor electric pledează și posibilitatea obținerii unor îngrășăminte complexe solide sau lichide, foarte concentrate, care cu acidul superfosforic, obținut prin concentrarea acidului fosforic produs pe cale umedă, nu pot fi întotdeauna realizate. Astfel, din fosfor elementar se obține cu ușurință un acid fosforic cu 80% P_2O_5, care prin amonizare duce la un polifosfat de amoniu lichid, transparent, cu un conținut de elemente nutritive $N/P_2O_5/K_2O$ de 10—34—0 sau 11—37—0 sau îngrășăminte solide de tipul 15—60—0, acesta din urmă rezultînd din amonizarea la saturare a unui acid superfosforic cu 76% P_2O_5, urmată de răcirea topiturii și granularea ei. Aceste granule pot fi aplicate pe sol ca atare, sau dizolvate în apă la diluția dorită și aplicate ca îngrășăminte lichide, întrucît sînt total solubile.

Din studiile de perspectivă întocmite de Tennessee Valley Authority rezultă că în deceniul următor energia electrică va fi generată în cantități mari și în condiții foarte avantajoase, cu ajutorul centralelor termoelectrice care vor livra kWh la un preț de 0,0024 — 0,0028 dolari, situație în care fosforul elementar va deveni indiscutabil cea mai economică metodă de obținere a îngrășămintelor fosfatice. Mai mult, în prezent se cercetează posibilitatea realizării unor cuptoare termice de obținere a fosforului elementar fără consum de energie electrică, cu valorificarea căldurilor reziduale de la centralele atomo-electrice, realizare ce va orienta și mai mult industria îngrășămintelor fosfatice spre fosforul elementar.

Cuplarea centralelor atomo-electrice de nevoile de hrană ale omenirii este tot mai evidentă în cadrul noilor proiecte ce urmează a fi realizate în anii viitori. În acest sens s-au efectuat studii detaliate cu privire la așezarea unor astfel de centrale pe malul mărilor și al oceanelor, în vederea folosirii unei mari părți din energia debitată pentru desalinarea apei în vederea irigării terenurilor agricole, pentru electroliza apei în vederea obținerii hidrogenului în condiții avantajoase pentru fabricarea amoniacului și în vederea obținerii fosforului elementar tot pentru îngrășăminte.

Chem. Eng. News, nr. 13 — 1968.
Phosphorus Potassium, nr. 33 — 1968.

Concurența ce se desfășoară pe plan mondial între acetilenă și etilenă ca materie primă de bază, pentru industria de sinteză organică, a constituit în ultimile luni obiectul a numeroase studii și chiar a unor consfătuiri internaționale, ca de exemplu, cea ținută la Frankfurt (R. F. a Germaniei) de DECHEMA în colaborare cu Society of Chemical Industry — Anglia la sfîrșitul lunii martie 1968, la care au luat parte delegați din 16 țări. Din lucrările prezentate cu acest prilej și din alte studii apărute în paralel rezultă în mod evident că etilena trebuie să fie și este mai ieftină decît acetilena, datorită căldurii de formare mai mici a primei (12,5 kcal/mol) în comparație cu cea de a doua (54,3 kcal/mol). În afară de aceasta,

etilena avînd un domeniu de utilizare mult mai larg poate fi utilizată în instalaţii de capacităţi mult mai mari, care permit o reducere suplimentară a preţului de cost. Produsele secundare rezultate prin procesul de pirolează, în paralel cu etilena, cum sînt propilena şi butadiena, au utilizări valoroase care permit în paralel cu realizarea unui bilanţ îmbunătăţit de valorificare a carbonului degrevarea preţului de cost al etilenei de o serie de cheltuieli de industrializare. În plus, etilena este depozitabilă, sub formă de gaz sau lichefiată şi transportabilă pe uscat sau pe apă, în timp ce acetilena, datorită pericolului de explozie, nu poate fi utilizată decît în incinta platformei industriale în care este produsă, fapt ce limitează acetilenei posibilităţile de dezvoltare a producţiei în perspectivă, chiar în ipoteza descoperirii unor domenii noi de aplicare.

În paralel cu toate aceste dezavantaje ale acetilenei, în ultimii ani, în domeniul obţinerii etilenei, s-au realizat progrese remarcabile, care se pot rezuma la adoptarea unor condiţii de cracare mult mai severe, la ameliorarea caracteristicilor funcţionale şi constructive ale cuptoarelor de cracare şi a instalaţiilor de recuperare, precum şi la introducerea unor calculatoare integrate în liniile de fabricaţie. Studiile recente, efectuate la instalaţiile de piroliză de capacităţi mari, au dus la concluzia că numai utilizarea calculatoarelor în conducerea instalaţiilor au permis o creştere a randamentului de etilenă cu 7 pînă la 10%.

Trebuie remarcat că în ultimul deceniu îmbunătăţirile aduse în randamentul în etilenă, la procesul de piroliză, sînt determinate în mai mare măsură de contribuţia constructorilor de utilaje şi de automatizarea acestora, decît de contribuţiile aduse chimismului procesului.

Pe ansamblu, în decursul unui singur deceniu (1957—1967) creşterile de randament, în fabricarea etilenei, sînt următoarele:

	1957	1967
Etilenă din etan	81%	86%
Etilenă din propan	40—45%	45—48%
Etilenă din benzină grea	16—20%	24—35%
Etilenă din gazolină	12—16%	18—25%

Analizele tehnico-economice, cu privire la eficienţa marilor instalaţii de piroliză, au dus la concluzia că datorită valorificării subproduselor rezultate în paralel cu etilena şi în special a propilenei, butadienei şi a anumitor uleiuri reziduale bogate în fracţiuni aromatice şi în special în benzen, nu apare convenabilă întotdeauna obţinerea unui randament maxim în etilenă. Aceasta deoarece cantităţile de sub produse ce rezultă în paralel cu etilena, în cazul unui randament maxim în etilenă, nu duc la un bilanţ economic optim pe ansamblul instalaţiei.

În general, din punct de vedere economic randamente optime se obţin în condiţii severe de cracare, la temperaturi de lucru de 895°C, cu un timp de şedere minim, redus practic la 0,2—0,3 secunde pentru a evita formarea reacţiilor secundare. În acelaşi scop şi pentru a reduce şi presiunea parţială a gazelor, hidrocarburile sînt amestecate cu aburi la 100 at.

Toate aceste progrese trebuie examinate în paralel cu cele realizate în fabricaţia acetilenei deşi aceasta din urmă pierde, evident, poziţia pe care a deţinut-o acum 2—3 decenii în industria de sinteză organică.

În general, se remarcă, cu unele excepţii, că procedeele pentru care se acordă investiţii în prezent şi în viitorul apropiat duc la obţinerea acetilenei în paralel cu etilena.

Astfel, în Anglia, Olanda şi S.U.A. s-au construit în ultimii doi ani capacităţi mari de acetilenă şi etilenă prin procedeul Wulff. Cu toate că la pornirea acestor instalaţii în Anglia s-au întîmpinat dificultăţi mari, care au fost de ordin mecanic, se apreciază că procedeul nu este lipsit de perspectivă atunci cînd cele două hidrocarburi rezultate pot fi valorificate împreună.

Un alt procedeu cu perspective de utilizare industrială, care duce la obţinerea în paralel a acetilenei şi a etilenei, este procedeul Hoechst în care cele două hidrocarburi se obţin în proporţie de 2:3 şi pentru care o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an acetilenă + etilenă costă circa 44 milioane de dolari, în care se include şi costul instalaţiei de oxigen.

Un alt procedeu pentru care perspectivele nu sînt limitate este considerat procedeul Hüls care consumă pentru o tonă de acetilenă şi 0,45 t de etilenă, 2,53 tone hidrocarburi şi 9 600 kWh. În acest procedeu, în care hidrocarburile sînt injectate într-un curent de plasmă de hidrogen, obţinut cu ajutorul unui arc electric de 1 000 A la 8 000 V, randamentul total în acetilenă — etilenă poate atinge 80%.

Un procedeu aplicat industrial, încă din anul 1963, de către Du Pont şi descris abia în 1968 şi care permite obţinerea numai a acetilenei, constă în cracarea hidrocarburilor, prin trecerea acestora printr-un arc electric la 3 100 A şi 3 500 V. Arcul este obţinut între un catod din carbon şi un anod din cupru, de pe care depozitele de carbon formate sînt eliminate mecanic. Presiunea de lucru este de 400 mm, iar raportul dintre hidrogen şi carbon este de 4:1 şi se asigură printr-o recirculare a hidrogenului. Arcul electric este amplasat într-un cîmp magnetic, care îi imprimă o mişcare de rotaţie cu o viteză foarte mare. Consumul total de energie electrică, în acest procedeu, atinge 6,6 kWh/kg de acetilenă. Cele mai bune randamente se obţin în cadrul folosirii butanului, ca materie primă şi anume 75%. Randamentul scade la 65% în cazul folosirii de fracţiuni C_{10}. Ca produse secundare, în cazul folosirii butanului, se obţine 2% cărbune, iar în cazul folosirii fracţiunii C_{10} se obţine 4% cărbune şi 10% uleiuri grele, în raport cu acetilena. Procedeul permite obţinerea unei concentraţii de 15,2% acetilenă în gazele cracate, ceea ce duce la necesitatea unor instalaţii de separare de dimensiuni mici. Separarea gazelor se face cu ajutorul dimetilformamidei ca solvent selectiv.

Chem. Proc. Eng., nr. 5, 1968.
Ind. Chim. nr. 609, 1968.

În tehnologiile produselor petrochimice obţinute prin oxidare s-au remarcat în ultimii ani progrese importante. Dintr-o analiză a acestora, care constituie obiectul a numeroase studii recent publicate, se desprind următoarele aspecte:

— în fabricarea anhidridei ftalice se desprinde tot mai net tendinţa de construire de uzini cu capacităţi de producţie mai mare (între 35 000 şi 55 000 t/an) şi utilizarea din ce în ce mai generalizată a ortoxilenului ca materie primă. Această orientare cu caracter general spre ortoxilen, cu renunţarea la naftalină ca sursă de materie primă, se datoreşte în principal faptului că permite obţinerea unei anhidride ftalice mai ieftine.

În ceea ce priveşte procedeele aplicate se poate spune că în S.U.A., începînd din anul 1963, noile instalaţii de anhidridă ftalică folosesc procedeul Chemiebau în strat fix şi procedeul Badger în strat fluidizat., care duc la obţinerea a peste 98 kg anhidridă ftalică dintr-o sută de kg de *o*-xilen. Un procedeu de dată mai recentă, industrializat la sfîrşitul anului trecut în R. F. a Germaniei şi anume procedeul B.A.S.F. permite obţinerea a 106 kg anhidridă ftalică din 100 kg *o*-xilen, ceea ce înseamnă un consum specific de 0,95 t *o*-xilen pe tona de anhidridă ftalică. La acest procedeu se folosesc catalizatori ce implică viteze volumetrice mari, fapt ce duce la realizarea unor reactoare de capacităţi mari. Astfel, în timp ce reactoarele folosite în procedeul Chemiebau sînt limitate la o capacitate de producţie de 5—6 000 t/an procedeul B.A.S.F. permite la un număr de 8 972 ţevi de 3 m lungime obţinerea unei producţii de 15 000 t/an anhidridă ftalică. Dimensiunile reactorului au influenţe şi asupra dimensiunilor schimbătoarelor de căldură şi asupra sublimatoarelor, aşa încît procedeul B.A.S.F. se apreciază că permite o reducere a investiţiei de pînă la 30% asupra întregii instalaţii, în comparaţie cu procedeul Chemiebau.

Un studiu comparativ, efectuat între cele două procedee, pentru o instalaţie de anhidridă ftalică, cu o capacitate de producţie de 26 500 t/an, considerînd preţul *o*-xilenului la 25 lire/t duce la următoarele preţuri de cost, în lire/t:

	Procedeul Chemiebau	Procedeul B.A.S.F.
Cost materii prime	25,8	23,8
Cost utilităţi	6,4	6,4
Manoperă	6,4	5,2
Amortizări şi dobînzi (20%)	11,4	9,1
Total preţ de cost	50,0	44,5

Diferenţa de randament între cele două procedee se reflectă la costul materiei prime printr-o diferenţă de două lire/t şi prin diferenţa de cheltuieli de amortizare de 2,3 lire/t. Pe ansamblu se poate obţine o reducere a preţului de cost cu circa 11%. Faptul că industrializarea procedeului B.A.S.F. a început abia anul trecut şi nu există date suficiente cu privire la menţinerea catalizatorului în timp, duce la situaţia ca această diferenţă de preţ de cost să nu prezinte o certitudine totală. Oricum, tendinţa de realizare a unor instalaţii de anhidridă ftalică de capacităţi

cît mai mari, este condiționată de utilizarea unor catalizatori, care să necesite viteze volumetrice cît mai mari, pentru a se construi reactoare cu capacități de producție din ce în ce mai mari, așa încît comportarea în exploatare a celor două reactoare de cîte 15 000 t/an puse în funcție de B.A.S.F. în anul trecut, la parametrii comunicați, va permite extinderea acestui procedeu în instalațiile ce se vor construi după anul 1970, în principal datorită economiei ce se realizează la *o*-xilen.

În general, trebuie remarcat faptul că investiția specifică a noilor instalații de anhidridă ftalică este mai mare decît în instalațiile mai vechi, în care oxidarea decurgea la temperaturi mai ridicate dar cu randamente în greutate ce nu depășesc 90%. Ținînd seama de faptul că din studiile de conjunctură, efectuate recent, rezultă o tendință de creștere în perspectivă a prețului de vînzare al *o*-xilenului, titularii de investiții preferă, în cazul anhidridei ftalice, eforturi inițiale materiale mai mari, în favoarea unor randamente ulterioare mai bune, cu atît mai mult cu cît din sporul de producție rezultat din diferența de randament, efortul suplimentar de investiții se amortizează în 2—3 ani. În măsura în care prețul *o*-xilenului va crește sensibil, procedeul francez Progil va prezenta din ce în ce mai mult interes. Acest procedeu, care constă din oxidarea *o*-xilenului în fază lichidă, permite obținerea anhidridei ftalice cu randamente în greutate de 125 kg/100 kg *o*-xilen, ceea ce reprezintă de fapt un spor de producție marfă de peste 40% pornind de la aceleași cantități de materii prime, în comparație cu vechile procedee de oxidare în stare de vapori.

În acest procedeu investițiile sînt mai mari decît în procedeele uzuale de oxidarea *o*-xilenului în fază de vapori. Consumul de *o*-xilen pe tona de anhidridă ftalică este de 800 kg, consumul de combustibil 240 kg, cel de energie electrică 730 kWh, iar cel de apă de răcire 560 m³. Consumul de aburi de 10 at este de 700 kg/t, iar producția de aburi de 3 at este de 1750 kg/t. Pentru o instalație de 17 000 t/an anhidridă ftalică, costul instalației la limitele bateriei, exclusiv lucrările de engineering, este apreciat în condițiile Franței la 13 milioane franci. Catalizatorii folosiți, săruri de mangan și de cobalt, se apreciază că revin în condițiile Franței la 35 franci pe tona de anhidridă ftalică. Și acest procedeu ca și procedeul B.A.S.F. este industrializat abia de curînd și extinderea industrializării lui este condiționată de atingerea parametrilor comunicați în exploatare.

În ceea ce privește acidul tereftalic trebuie subliniat faptul că dacă în ultimii cinci ani nu a apărut nici un procedeu nou cu privire la fabricarea esterului său metilic (dimetiltereftalatul) au apărut în schimb procedee de obținerea acidului tereftalic liber, de o puritate corespunzătoare fabricației de fibre textile. Deși fabricația de acid tereftalic este abia la început acesta se vinde la același preț cu dimetiltereftalatul, fapt ce duce chiar în această situație la o serie de avantaje economice importante, ca reducerea consumului specific de materii prime în fabricația fibrelor poliesterice și reducerea investițiilor pentru instalațiile de polimerizare, ca efect al reducerii volumului acestora.

O altă serie de avantaje a fabricării acidului tereftalic liber în locul dimetiltereftalatului se referă la faptul că cu ajutorul acidului liber se pot obține fibre cu greutăți moleculare mai mari și care prezintă rezistențe la tracțiune mai ridicate.

În această concurență, ce se desfășoară între acidul tereftalic și dimetiltereftalat, există și argumente în favoarea menținerii ultimului. Pentru fabricanții de fibre și de rășini poliesterice, a căror instalații sînt concepute cu utilizarea dimetiltereftalatului, trecerea pe acid liber înseamnă o modificare a tehnologiei de fabricație, care în general este primită cu reținere. Pe fabricanții de fibre textile îi interesează nu numai puritatea înaltă a materiilor prime folosite ci și menținerea constantă a proporției de impurități, pentruca fibrele obținute să aibă o calitate uniformă. Este probabil ca în anii viitori perfecționarea procedeelor de obținerea acidului tereftalic de puritate înaltă și de o calitate constantă să determine o largă utilizare a acestui produs în fabricarea de fibre poliesterice, care prezintă dintre toate tipurile de fibre sintetice industrializate pînă în prezent, cele mai largi perspective de creștere a producției.

Un alt produs petrochimic, rezultat prin oxidare, la care s-au realizat progrese importante în ceea ce privește tehnologia de fabricație este acidul acrilic. Conform unui procedeu pus la punct de Distillers Co, și industrializat la uzina din Taft (S.U.A.) aparținînd societății Union Carbide, acesta se obține prin oxidarea propilenei la acroleină, urmată de oxidarea acroleinei la acid acrilic. În prezent se desfășoară o activitate extinsă de cercetare pentru îmbunătățirea condițiilor de oxidare a acroleinei în fază lichidă și în fază de vapori în paralel cu cercetările axate pe tehnica de esterificare a nitrilului acrilic.

Această ultimă problemă constituie o preocupare intensă a multor cercetători datorită avantajelor economice ce pot rezulta din realizarea unor instalații în care se pot produce simultan nitril acrilic și esteri acrilici. În același domeniu un alt procedeu, cu perspective interesante pentru obținerea esterilor metacrilici prin intermediul nitrilului acrilic îl constituie procedeul Sohio de obținerea nitrilului acrilic prin amonoxidarea izobutenei. Avantajul important al acestui procedeu constă în utilizarea unui catalizator pe bază de uraniu care permite o reducere importantă a cantităților de nitril acetic care rezultă ca subprodus în absența acestui catalizator. În procedeul Sohio rezultă ca subprodus acidul cianhidric pentru care în prezent se mai găsesc încă debușeuri suficiente.

Pentru oxidul de propilenă care trezește în ultimii ani un interes crescînd, s-a preconizat un nou procedeu de obținere prin epoxidarea directă a propilenei.

În acest procedeu aparținînd firmei Oxirane — S.U.A. se folosește drept agent de epoxidare hidroperoxidul de izobutan sau hidroperoxidul etilbenzenului, conversia decurgînd în fază lichidă în prezența sărurilor de molibden drept catalizatori. Hidroperoxidul folosit ca reactant este redus la alcoolul corespunzător, fapt ce determină ca eficiența economică a procedeului să fie condiționată de posibilitățile de vînzare la un preț convenabil al alcoolului, rezultat ca subprodus.

Procedeele de epoxidare se extind și în noile instalații de obținere a glicerinei din alcool alilic. Într-una din instalațiile în curs de construcție în S.U.A. epoxidarea alcoolului alilic se preconizează a fi realizată cu ajutorul acidului peracetic.

Datorită procedeului de oxiclorurare a etilenei, care se extinde rapid în ultimii ani, clorura de vinil a devenit unul dintre produsele industriei petrochimice realizate prin procese de oxidare. Procedeele de integrare a fabricării clorurii de vinil prin intermediul dicloretanului, urmat de piroliza acestuia, combinat cu valorificarea acidului clorhidric rezultat în piroliză prin adiția acestuia la acetilenă au fost aplicate industrial în ultimii cinci ani pentru rentabilizarea clorurii de vinil obținută din acetilenă. Pe măsura necesității realizării unor instalații de clorură de vinil, de capacități din ce în ce mai mari, cantitățile de acid clorhidric rezultate prin piroliza dicloretanului deveneau din ce în ce mai greu de valorificat, așa încît procedeele de oxiclorurare în care acest deșeu nu mai apare și-au găsit un domeniu de aplicare din ce în ce mai larg.

Este de semnalat faptul că deși investiția specifică pentru obținerea clorurii de vinil prin oxiclorurare este mai mare decît în cazul instalațiilor ce folosesc adiția acidului clorhidric la acetilenă, avantajele pe care le prezintă oxiclorurarea din punct de vedere al costului materiei prime, justifică pe deplin extinderea acestui procedeu.

Un alt procedeu de oxidare, industrializat în ultimii trei ani, îl constituie fabricarea acetatului de vinil, prin reacția etilenei cu aerul în prezența acidului acetic. Și în acest caz, ca și în cel precedent, investiția specifică pentru instalațiile de acetat de vinil din etilenă este mai mare decît în cazul instalațiilor ce funcționează pornind de la acetilenă. Avantajele pe care le prezintă însă prețul relativ redus al etilenei, în comparație cu acetilena, justifică extinderea rapidă pe care a căpătat-o în prezent acest procedeu. Pentru fabricarea acetatului de vinil, prin oxiesterificare, s-au pus la punct două metode și anume oxiesterificarea în fază lichidă, aplicată de ICI și Celanese și oxiesterificarea în fază de vapori, care va fi aplicată în curînd în uzinele, în curs de construcție de Hoechst-Bayer și National Distillers. Din datele publicate pînă acum metoda de oxiesterificare în fază de vapori necesită o investiție specifică mai redusă în comparație cu metoda de oxiesterificare în fază lichidă. Concluzii definitive în această problemă nu pot fi încă trase, întrucît oxiesterificarea în fază de vapori duce în mod nemijlocit la formarea acetaldehidei ca subprodus, care poate fi utilizată după o nouă oxidare, sub formă de acid acetic, în însăși procesul de oxiesterificare.

Metoda de oxiesterificare în fază lichidă decurge la presiunea de 30—40 at, la temperatura de 110—130°C și în prezență de catalizatori pe bază de paladiu și cupru. Pentru o tonă de acetat de vinil sînt necesare 855 kg etilenă și 495 m³ oxigen. Ca subprodus se formează butene, compuși cloruranți, glicoli, acetat de metil, acid formic și oxalic, precum și bioxid de carbon. Oxalatul de cuptu și paladiul metalic precipitate în reactor sînt trecute într-o instalație de regenerare. Costul unei instalații de 70 000 t/an acetat de vinil este estimat la 4 100 000 lire la limita bateriei.

În cazul metodei de oxiesterificare în fază de vapori, amestecul de acid acetic, etilenă și oxigen este trecut la presiunea de 5—10 at

și temperatura de 175—200°C printr-un reactor multitubular, umplut cu un catalizator metalic fin divizat și depus pe un suport inert, precum și cu un moderator de reacție.
Din etilena introdusă în reacție 5—15% se transformă în bioxid de carbon, 0,5—2% în acetaldehidă, 0,5—2% în polimeri, 2—5% se pierde la purjări ce se efectuează pentru eliminarea impurităților, iar restul de minimum 76% se transformă în acetat de vinil.

Ind. Chim. nr. 609, 1968.
Chem. Proc. Eng., nr. 5, 1968.

Cercetarea evoluției și a tendințelor de perspectivă privind producția de fibre sintetice a constituit în primul semestru al acestui an obiectul a numeroase studii, ca urmare a reducerii în ultimii ani a volumului de producție al industriei textile din unele țări din vestul Europei ca R. F. a Germaniei, Franța, Italia etc. Acest fenomen a determinat reducerea indicelui de creștere a producției anuale de fibre sintetice în țările din vestul Europei, sub valoarea indicelui mediu de creștere a producției pe plan mondial, diferența fiind acoperită de creșterea rapidă a producției în țările socialiste.
Pe plan mondial producția de fibre sintetice a atins în anul 1967, 2 890 000 t marcînd o creștere de 17% în comparație cu anul 1966, față de 21% cît a fost creșterea producției mondiale de fibre sintetice în 1966 în comparație cu anul 1965.
Pe tipuri de fibre, indicele de creștere al producției pe plan mondial a fost diferit în 1967 în comparație cu 1966, fibrele poliesterice marcînd indicele cel mai mare de creștere și anume 30%, urmat de fibrele poliacrilice cu un indice de creștere de 20% și în sfîrșit de fibrele poliamidice care au prezentat un indice de creștere de 10%. Această situație a dus la o modificare a ponderilor pe care le ocupă în producția mondială fiecare din cele trei categorii principale de fibre.
În acest sens în anul 1967, 45% din producția mondială de fibre sintetice a fost reprezentată de fibrele poliamidice, față de 50% cît reprezentau în 1965 aceste fibre. Fibrele poliesterice ocupă în prezent locul 2 în producția mondială de fibre cu o pondere de 27% față de numai 22% în anul 1965. Locul trei este ocupat de fibrele poliacrilice a căror pondere reprezenta în anul 1967 un procent de 19% din producția mondială de fibre sintetice.
Indicii de creștere cei mai mari a producției de fibre poliesterice au marcat în afară de țările socialiste, S.U.A., Japonia și R. F. a Germaniei, în aceste din urmă țări nivelul producției atingînd în anul 1967 1,5 kg pe cap de locuitor.

Producția de fibre artificiale, care în urmă cu cîteva decenii ocupa o pondere importantă în industria textilă, a atins în anul 1967 3,3 milioane tone marcînd o scădere de 1% față de anul 1966.
Consumul mondial de fibre textile a atins în anul 1967 18 940 000 t marcînd o creștere de 3% față de anul 1966. Din acest tonaj 60% a reprezentat bumbacul, marcînd o creștere de 2% față de anul 1966. Locul doi îl ocupă fibrele artificiale, cu o pondere de 17% și așa cum s-a menționat o scădere a consumului de 1% față de 1966, iar locul trei fibrele sintetice cu o pondere de 15% și cu o creștere de 17% față de anul 1966. Locul patru este ocupat de lînă cu o producție de 8% și cu o scădere de 1% față de anul 1966.
Creșterea lentă a consumului mondial de fibre textile și reducerea consumului fibrelor sintetice în unele țări puternic industrializate din vestul Europei sub nivelul indicelui mediu de creștere realizat anterior, a generat din partea producătorilor de fibre efectuarea unor minuțioase cercetări ale pieții fibrelor sintetice în perspectivă. Astfel, concernul Hoechst, pe baza studiilor demografice efectuate în 70 de țări și a indicatorilor de creștere a consumului de bunuri de larg consum, a întocmit cu ajutorul calculatoarelor electronice un studiu privind perspectiva producției și a consumului de fibre sintetice. Din acest studiu rezultă că la nivelul anului 1980 producția de fibre sintetice va atinge pe plan mondial aproximativ 10 milioane de tone, ponderea acestora în consumul total de fibre, pentru industria textilă urmînd să crească de la 15% cît reprezintă în prezent la 30%, situație în care fibrele sintetice vor ocupa tot locul doi în balanța de materii prime a industriei textile, după bumbac a cărui pondere va scade pînă în anul 1980 de la 60 la sub 50%. Nivelul producției mondiale de lînă se prevede a fi practic constant în următorii 12 ani, iar cel de fibre celulozice se apreciază că va atinge creșteri de ordinul a cîtorva procente.
Din același studiu rezultă că în anul 1980 omenirea va consuma aproximativ 30 milioane tone fibre textile din care 15 milioane tone bumbac, 10 milioane tone fibre sintetice, 3,5 mil t fibre celulozice și 1,5 mil. t lînă.
Această prognoză permite eliminarea reținerilor ce au apărut în unele țări în anul trecut și în primele luni ale acestui an, cu privire la extinderea capacităților de producție pentru fibrele sintetice în perspectivă.

Chem. Rund., nr. 11, 1968.
Chim. Ind., nr. 7, 1968.

★ ★ ★

În cadrul extinderii rafinăriei de la Grangemonth, Anglia, a început construirea unei fabrici privind obținerea produselor aromatice cu C_8 conținînd în special xilen, folosind ca materie primă produse pe bază de țiței. Instalația va avea o capacitate de 290 000 t/an și include faza de reformare catalitică, stabilizare și distilare fracționată; costul: 2,5 mil. £

★

În S.U.A., la Snyder, Texas, urmează să se construiască o fabrică care va produce 30 000 t magneziu și 90 000 t clor, folosind o saramură subterană conținînd circa 11% clorură de magneziu. Depozitul subteran de saramură bogată în magneziu, precum și prețul de cost scăzut al gazelor naturale folosite la deshidratarea clorurii, sînt factorii principali care fac procedeul economic.

★

În Japonia a început construirea unei instalații industriale care va produce anual 30 000 t alcool etilic din propilenă, înlocuindu-se astfel vechiul procedeu care pornește de la carbid. Darea în funcțiune este prevăzută pentru august 1969, în cadrul complexului de la Chiba.

★

Reconstruirea și modernizarea fabricii de aluminiu de la Almasufuezitoe lîngă Budapesta, una din cele mai mari din R. P. Ungară va costa cîteva sute de milioane de dolari și va intra în producție peste șase ani.

Producția mondială de bioxid de titan, a înregistrat în ultimii ani o creștere considerabilă. De la 450 000 t obținute în anul 1950 aceasta a ajuns în timp de 10 ani la 1 mil. t, iar în 1970 se prevede o producție de peste 2 mil. Produsul se utilizează în special ca pigment. Marea majoritate se obține după metoda cu sulfat, deși în ultima vreme, datorită lipsei de sulf pe plan mondial, un număr tot mai mare de fabrici va utiliza procedeul cu clor gazos.

★

În sudul Texasului, la Port Neche, sînt în construcție rezervoare sferice cu o capacitate de 860 m^3 fiecare, pentru depozitarea izoprenului și poliizoprenului în cadrul complexului ce se realizează în această regiune. Noua fabrică va fi terminată în anul 1969 cînd va fi dată în funcțiune. În anul 1970, consumul de poliizopren, al SUA, va ajunge la 136 000 t, de trei ori mai mult decît în prezent.

★

Un procedeu privind desalinizarea apei și aplicabil în orice regiune a fost pus la punct în S.U.A. Metoda permite folosirea căldurii disponibile din diverse industrii la obținerea apei ultra pure din apele saline sau alcaline.
Procedeul prezintă o serie de avantaje ca: preț de cost cu 1/3 pînă la 1/2 mai mic decît cel realizat după alte metode; folosește aluminiul ca material de construcție etc.
O instalație cu o capacitate de 350 mii m^3/an va fi

dată în exploatare în următoarele 18 luni, pe baza rezultatelor obținute în stația experimentală de 15 mii m^3/an.

★

Un complex de îngrășăminte compuse granulate NP și NPK prima de acest fel din R. P. Ungară, este în construcție la Peremarton în apropierea lacului Balaton. Capacitatea proiectată este de 254 000 t/an, dar nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investițiilor și a punerii în funcțiune.

★

În Canada s-a realizat proiectul privind transportul sulfului prin conductă, între localitățile Alberta și Vancouver, regiune în care taxele de transport sînt foarte ridicate. Datorită opoziției pe care o face Direcția căilor ferate, construcția conductei este mult rămasă în urmă. Sulful se obține în urma desulfurării gazelor naturale din regiunea Alberta.

★

La Gannon, Florida, a fost pus la punct și aplicat un nou procedeu industrial de obținere a anhidridei sulfuroase lichide și pure, din gazele de combustie. Datorită utilizării unui absorbant chimic, care nu a fost publicat, este posibilă recuperarea bioxidului de sulf cu un randament care face procedeul economic și competitiv.

★

Trei instalații una în Anglia și două în Japonia pentru fabricarea benzenului de înaltă puritate sînt în curs de realizare. În noile instalații se va utiliza un procedeu nou de hidrodezalchilare denumit Protol care folosește ca materie primă produsele secundare rezultate la piroliză, în procesul de obținere a etilenei.

Utilizarea unui catalizator a cărui compoziție nu a fost precizată, permite a se lucra în condiții economice, folosind un amestec gazos cu un conținut de hidrogen care scade pînă la 70%.

★

În Republica Democrată Germană, în cadrul Combinatului chimic de la Schwarzheide, a intrat în funcțiune o instalație care va produce 2 000 t/an diclorpropionat de sodiu, un nou erbicid după un procedeu pus la punct de uzinele Leuna—Werke.

★

Un nou procedeu, care permite acoperirea oțelului obișnuit cu un strat protector de oțel inoxidabil bogat în crom, a fost experimentat industrial, cu succes, în Anglia. După această metodă, tabla de oțel este acoperită cu anumiți compuși ai cromului, apoi tratată termic într-un cuptor la o temperatură de 900°C timp de 5 ore în prezența hidrogenului. În aceste condiții, pe oțel se depune un strat de crom de circa 0,05 mm, ceea ce îi conferă o rezistență ridicată la coroziune.

Procedeul brevetat a fost achiziționat de mai multe firme specializate în acest domeniu care urmează să-l aplice pe scară industrială.

★

În SUA, la Taft, este în construcție o fabrică care va produce anual 25 000 t diciclopentadienă, după un procedeu original nepublicat. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1969. Diciclopentadiena va servi ca intermediar la fabricarea substanțelor antiparazitare, elastomerilor și a produselor epoxi-cicloalifatice, destinate rășinilor pentru lacuri.

★

În cadrul rafinăriei de la Philadelphia, va intra în curînd în funcțiune cea mai mare uzină de CO_2 pe plan mondial. Construcția uzinei a început în anul 1966 și se vor produce 200 000 t/an. Ca materie primă se folosesc produsele secundare rezultate la fabricarea hidrogenului, produsul finit rezultînd sub formă lichefiată de prima calitate.

★

În R. P. Polonă a fost pus la punct un nou procedeu continuu de fabricare a lecitinei de mare puritate, un compus cu fosfor, utilizat ca agent tensioactiv, și ca agent hidrofil în industriile: alimentară, a produselor farmaceutice, săpunurilor și cosmeticelor, a coloranților și a cauciucului.
Produsul se fabrică într-o instalație industrială și utilizează ca materie primă uleiul vegetal.

★

La Ankara s-a anunțat că la începutul anului 1968 va începe construirea a trei uzine noi de îngrășăminte. Acestea vor intra în funcțiune la începutul anului 1969 și vor produce 220 000 t/an superfosfat triplu la Samsun, 500 000 t/an azotat de amoniu și superfosfat la Messine și 220 000 t/an superfosfat la Elazig.

★

Fabricarea rășinilor cumaron-indenice și cele pe bază de hidrocarburi extrase din petrol a început din prima lună a anului 1968, în cadrul uzinei Hamilton—Anglia. Noua uzină fabrică o cantitate importantă de rășini cumaron-indenice folosite la obținerea adezivilor, în industria cauciucului etc.

★

Pe linia completării gamei de materiale plastice ce se fabrică în cadrul uzinei de la Deer Park—SUA, un nou copolimer etilenă-hexenă va intra curînd în producție.
Rășina va fi folosită în special la fabricarea obiectelor prin procedeul de suflare, dar și la obținerea tuburilor, a peliculelor și la acoperirea cablurilor electrice.

★

Un nou procedeu de polimerizare stereospecifică pentru obținerea poliizoprenului și a polibutadienei a fost pus la punct și aplicat pe scară industrială în Italia. Noua metodă permite obținerea elastomerilor cu conținut ridicat în izomer cis, asemănător cu cauciucul natural.
Pentru polimerizarea izoprenului se utilizează un catalizator din tetraclorură de titan și un nou compus conținînd hidrură de aluminiu, denumit Polyimino-Alan.
La polimerizarea butadienei, se folosește un catalizator din clorură de aluminiu și alcool, iodură de aluminiu și tetraclorura de titan.
Procedeul utilizat de firma italiană este descris în brevetele americane 3245976, 3311604, în brevetul belgian 675406 și în brevetul francez 1465856.

★

Un procedeu original privind obținerea argonului de puritate 99,995%, din gazele reziduale din industria amoniacului, care conțin azot, hidrogen și metan folosind pentru purificare spălare cu apă cu hidrazină, a fost pus la punct și verificat pe scară industrială în R. P. Ungară. Argonul astfel obținut se utilizează în spectroscopie, în metalurgia titanului, a zirconiului și a niobiului. În acest fel, în 1967 s-au obținut peste 7 000 m^3 argon.

Recenzii

S. HORUN: **„Auxiliari pentru materiale plastice"**. Editura tehnică, București, 1968, 211 p. 62 tab., format 250×140

Este bine cunoscut că în denumirea de auxiliari pentru materiale plastice sînt cuprinși: stabilizatori, plastifianți, dizolvanți, coloranți, agenți de spumare, de ignifugare, de antistatizare sau de odorizare etc., adică cele mai diverse clase de compuși chimici, produse de industrii de sinteză organică, industria detergenților și cea petrochimică, industria coloranților și a fitofarmaceuticelor etc. Auxiliari pentru materiale plastice dă numeroase indicații asupra calității necesare acestor produse.

Se subliniază caracteristicile după care se poate aprecia eficacitatea auxiliarului pentru scopul în care este folosit, și se prezintă probele practice pentru verificarea eficacității fiecărui auxiliar. Aceste aspecte interesează în egală măsură atît pe producătorul cît și pe consumatorul acestor auxiliari. Mai mult, pentru diferite condiții de utilizare a materialelor plastice se dau criteriile de alegere a auxiliarului celui mai adecvat. Acest mod de a privi problemele auxiliarilor este judicios și deosebit de important pentru rezolvarea necesităților ivite în practică.

Pe lîngă aspectele amintite, în carte se relevă, alături de condițiile necesare

auxiliarilor, calităţile şi performanţele realizate de marea diversitate de compuşi organici folosiţi în acest scop. De aici se deduc posibilităţile de utilizare a unor noi compuşi care să asigure rezultate optime, deci baza de noi cercetări în domeniul sintezei şi folosirii auxiliarilor pentru materiale plastice.

Materialul din carte constituie „un punct de plecare" pentru activitatea cercetărilor şi tehnologilor din cele mai diverse industrii chimice.

Dezvoltări recente în chimia compuşilor naturali ai carbonului, II. Akadémia Kiadó, Budapest 1967, 128 p. format 240× 165 mm

Acest al doilea volum al seriei conţine trei monografii ale unor compuşi organici naturali.

M. M. Shemyakin şi Yu A. Ovchinnikov prezintă în general în mod concis şi clar, probleme de ansamblu, asupra chimiei depsipeptidelor, arătînd între alte aspecte, progresele şi dezvoltarea înregistrată în ultimii ani în cercetarea acestor compuşi naturali. Bibliografia de aproape 200 referiri, dintre care unele chiar din 1967, ilustrează serioasa documentare a autorilor.

I. Ognyanov şi D. Ivanov se ocupă de lămurirea structurii constituenţilor din uleiul de germaniu din Bulgaria, domeniul studiilor lor sistematice. Cel mai interesant compus printre constituenţii acestui ulei s-a dovedit a fi partea solidă — germacrom, — un compus sescuiterpenic, cu un ciclu de zece atomi de carbon. Sînt prezentate cercetările experimentale efectuate pentru stabilirea structurii germacromului.

Cs. Szántay relatează cercetările sale asupra alcaloizilor din specii de Ipecacuanha sub forma unei monografii care conţine referiri la toate articolele importante din acest domeniu apărute pînă în 1966.

Se insistă în mod special asupra stereochimiei şi sintezele emetinei; Sintezele unor alcaloizi minori (protoemetinei *o*-metilpsichotrinei, psichotrinei, cephaelinei şi emetaminei) sînt doar menţionate.

Conferinţă asupra chimiei şi prelucrării pe cale chimică a ţiţeiului şi gazului natural. Editat de: F. Mihael şi S. Walter Akadémia Kiadó, Budapest, 1968, 980 p., format 240× 165 mm

Conferinţa de petrochimie, organizată în 1965 la Budapesta de asociaţia chimiştilor unguri şi Institutul de cercetări de petrol şi gaze naturale din Ungaria, a cuprins în tematica ei întregul domeniu al chimiei petrolului, respectiv al petrochimiei, cum şi cercetările tehnologice analitice şi fundamentale, adiacente acestui domeniu. Datorită intensei participări a unor oameni de ştiinţă şi cercetători din diferite ţări, această conferinţă avea un caracter internaţional.

Majoritatea lucrărilor prezentate au fost publicate prin grija Academiei de ştiinţe din Ungaria, în limbile în care au fost susţinute: germană, engleză, franceză şi rusă. Textele ungureşti au fost publicate în traducere germană. Planul desfăşurării conferinţei a fost respectat şi la publicarea lucrărilor, astfel încît după lucrările din şedinţele plenare, urmează lucrările din secţiunile: 1. Tehnologia ţiţeiului; 2. Tehnologia petrochimică; 3. Chimie analitică; 4. Fizică—Chimie; 5. Chimia ţiţeiului.

Lucrările din plenară[9] s-au referit atît la unele probleme locale; ca de exemplu: cercetarea petrotehnologică şi petrochimică din Ungaria; dezvoltarea producţiei de materii prime petrochimice în Ungaria. Stadiul şi dezvoltarea industriei chimice în Republica Populară Ungaria, — cum şi la cîteva probleme ale chimiei moderne, ca de exemplu: Noi cunoştinţe din domeniul substituţiei hidrocarburilor parafinice; dezvoltări recente în domeniul sintezei hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen; aspecte economice ale alegerii procedeelor petrochimice.

Lecţia I: Tehnologia ţiţeiului cuprinde lucrări[16] asupra unor probleme de coroziune (ca de exemplu: Protecţia anticorosivă organizată în industria ţiţeiului. „Cercetarea coroziunii în instalaţii din industria ţiţeiului cu ajutorul radiaţiilor gama) automatizare". De exemplu: (Posibilităţi şi limite ale automatizării din punct de vedere tehnic şi economic), procedee moderne (de exemplu: Consideraţii comparative asupra metodelor moderne de separare solid, lichid), produse petrochimice (de exemplu: Fracţiuni petroliere parafinice pentru sinteze petrochimice, cercetări derivatografice asupra produselor de bază petrochimice etc).

Lecţia a II-a: Tehnologia petrochimică este bogată în lucrări[26], de o mare varietate; obţinere de produse petrochimice (ca de exemplu: Obţinerea într-o singură etapă, a clorurii de vinil din etilenă, obţinerea de combinaţii cianice pe bază petrochimică. Sinteza unor compuşi polifuncţionali cu oxigen din parafine lichide). Studierea unor factori care influenţează unele procese tehnologice (ca de exemplu: Factorii care influenţează selectivitatea la hidrorafinarea distilatelor petroliere grele. Cercetări pe scară de laborator a unor parametri tehnologici la sinteza fenolului prin oxidarea toluenului. Influenţa compuşilor de azot asupra hidrocracării unor amestecuri de hidrocarburi bogate în parafine), probleme de cataliză şi catalizatori (ca de exemplu: Proprietăţile catalizatorilor de silice alumină la descompunerea hidroperoxidului de izopropilbenzen, hidroformilarea cu catalizatori metalici, carboxilări şi hidrogenări într-un sistem tip Ziegler conţinînd cobalt etc.).

Lecţia a III-a: Analitică, cuprinde lucrări[25] referitoare, în cea mai mare parte la metode instrumentale de analiză modernă aplicate de multe ori la probleme de cercetare fundamentală (de exemplu: Determinarea spectrochimică a metalelor în uleiuri minerale. Determinarea tipului de substituţie la hidrocarburi aromatice cu ajutorul spectroscopiei în IR. Cercetarea combinaţiilor de sulf din benzine de cracare cu ajutorul unor metode cromatografice şi spectrometrice. Asupra cîtorva rezultate ale analizei spectroscopice în IR ale grupelor structurale la produse din uleiuri minerale). Cercetări cu microscopie electronică asupra structurii fine a săpunurilor în aleogeluri.

Lecţia a IV-a: Chimie fizică, cuprinde lucrări variate ca temă[16] unele de cinetică (ca de exemplu: Cercetarea cinetică a reacţiei între compuşi hidroxilici şi pentasulfura de fosfor.

Cinetica cracării propanului în pat fluidizat.

Cîteva probleme ale cineticii oxidării unor amestecuri de hidrocarburi parafinice şi aromatice). Altele cu privire la procese. (Cercetări asupra posibilităţii de separare a izobutenei dintr-o fracţiune nesaturată C_4 cu ajutorul sitelor moleculare 5Å. Cercetări cantitative asupra procesului de ardere a hidrocarburilor cu ajutorul unei metode optice), cîteva se referă la probleme mai largi, (Aplicarea metodelor fizico-chimice în industria uleiurilor minerale. Cercetări fizico-chimice pe săruri unor acizi carboxilici alifatici superiori etc).

Lecţia a V-a. Petrochimia înglobează lucrări[16] referitoare la probleme de analitică (contribuţie la o analitică mai aprofundată a unei fracţiuni de lubrefianţi cu ajutorul cromotografiei de absorţie, determinarea hidrocarburilor aromatice din uleiuri minerale prin spectroscopie de absorţie în UV), structură (cercetări structurale la parafine macro şi microcristaline) coroziune, (Alegerea unor compuşi organici cu azot ca inhibitori de coroziune pentru procese de prelucrarea ţiţeiului), compuşi macromoleculari (Hidrobararea cis 1,4-poliizoprenului, Copolimerizarea α-olefinelor cu ajutorul catalizatorilor Ziegler — Natta etc.).

Aceste cîteva exemple ilustrează în mod grăitor, larga paletă de probleme teoretice şi tehnologice care au fost atacate la conferinţă. Chiar dacă încadrarea unor lucrări în una dintre secţii nu s-a făcut totdeauna după un criteriu riguros respectat în ansamblu, materialul publicat este interesant şi valoros pentru cei care se interesează de problemele de chimia ţiţeiului şi gazelor naturale şi de petrochimie.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de viramen t: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—13, Banca Naţională a Rep ublicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

livrează:

- Sodă calcinată grea, greutate volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

— Ionosil

— Sodil

— Carbonat de magneziu tehnic

— Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

— Oxid de magneziu tehnic

— Oxid de magneziu farmaceutic

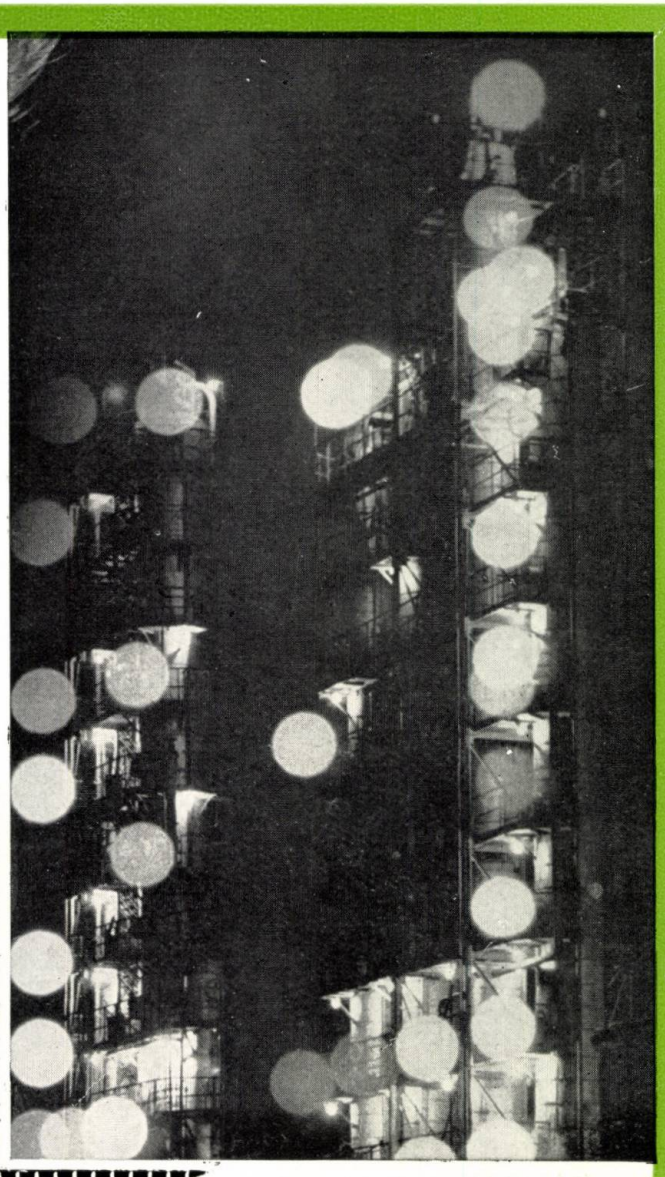
UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE

OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1

UZINA DE PRODUSE SODICE

GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

— *calitate extra* — Na_2CO_3—99%;
— *calitate superioară* —Na_2CO_3—98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH—98,7%;
— *calitate I* — NaOH—97,2%

SILICAT DE SODIU:

solid: — *neutral* $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— *alcalin* $\left(\frac{1}{2}\right)$;
lichid: 38/40°Bè.

FABRICA DE LACURI SI VOPSELE

TRANSILVANIA ORADEA

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

PRODUSE PE BAZĂ DE ULEI,
RĂȘINI NATURALE ȘI SINTETICE:

— lacuri incolore pe bază de ulei și rășini naturale;
— chituri, grunduri, vopsele și emailuri pe bază de ulei;
— chituri, grunduri, vopsele intermediare și emailuri pe bază de rășini sintetice;
— diluanți, sicativi în soluție.

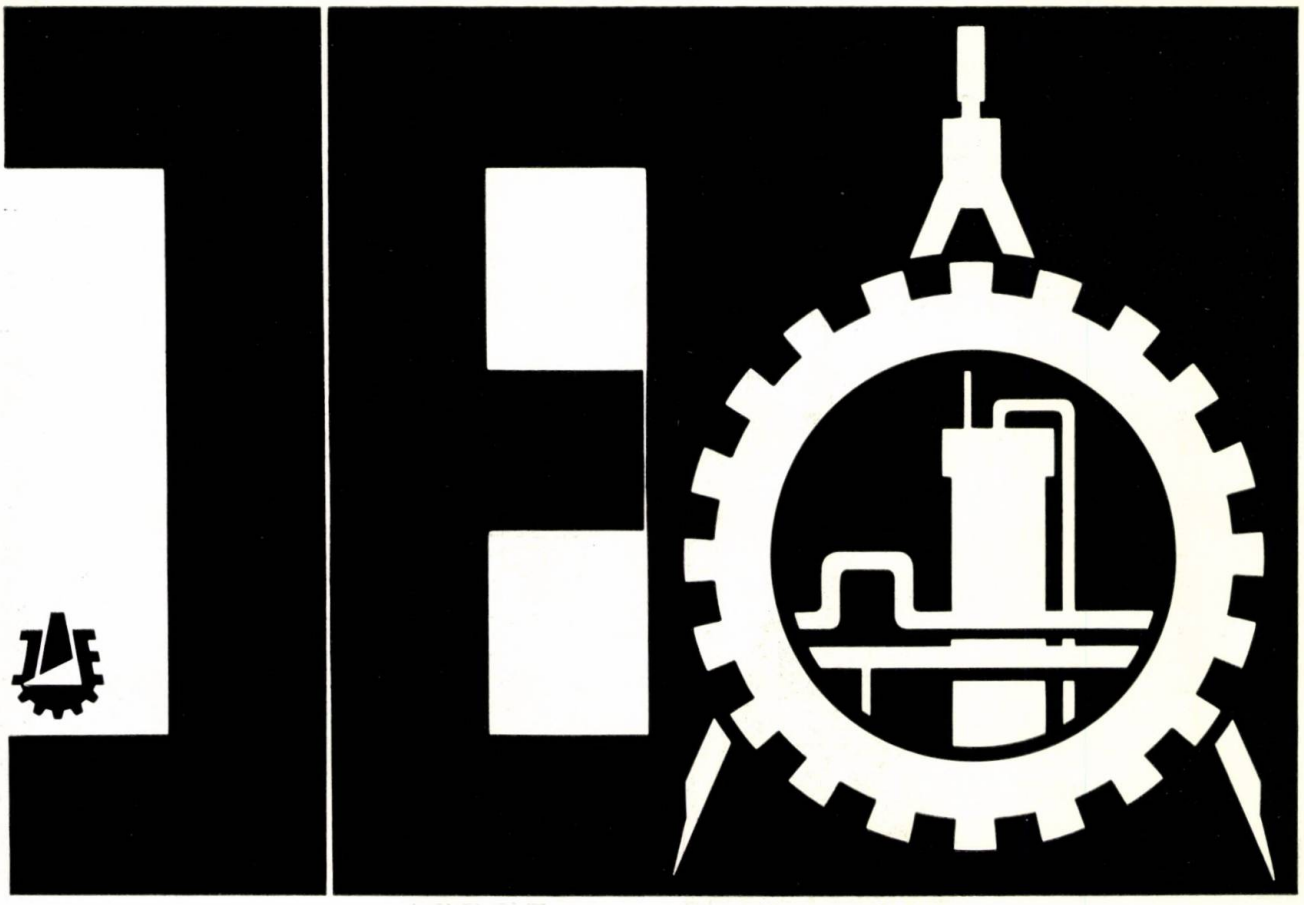
PIGMENȚI ANORGANICI DE PRECIPITARE:

— galben de crom în trei nuanțe, verde de crom în trei nuanțe, albastru de fier;
— galben de zinc anticorosiv și tetraoxicromat de zinc;
— oxid negru de fier.

OXID ROȘU DE FIER-ALUMINIU:

folosit în industria de lacuri și vopsele, precum și pentru cimenturi.

CALITATEA PRODUSELOR LIVRATE ESTE GARANTATĂ.



INVEST EXPORT

INVEST EXPORT prezintă un amplu program de export

EXECUTĂM ȘI EXPORTĂM

Proiectări, livrări și montări de instalații industriale.
instalații și mașini pentru industria grea, industria chimică, industria constructoare de mașini, prelucrarea de materiale plastice și elastice, industria alimentară și construcții neindustriale ca:

Laminoare
Instalații de preparare a minereurilor și instalații siderurgice
Concasoare și instalații de sortare
Instalații de turnătorie
Instalații pentru fabricarea de:
- produse ale industriei chimice anorganice și îngrășăminte.
- produse ale chimiei organice și petrochimice
- insecticide (între altele și DDT)
- Adezivi
- Acizi grași

Instalații pentru distilarea glicerinei, a acizilor grași și a alcoolilor grași
Instalații pentru recuperarea solvenților
Instalații pentru producerea de gaze tehnice
Uzine de tablaj
Uzine de sîrmă și cabluri de sîrmă
Instalații pentru zincare
Instalații transformatoare
Instalații pentru fabricarea de aparate de măsurat
Instalații pentru producerea de materiale plastice, elastice, rășini și produse de fibre sintetice
Instalații pentru prepararea uleiurilor și grăsimilor vegetale
Fabrici pentru producerea zahărului din sfeclă
Fabrici pentru producerea zahărului din trestie de zahăr
Instalații auxiliare ale industriei zahărului
Instalații pentru prepararea alcoolului
Ateliere
Instalații de seră
Echipament pentru teatre
Construcții pentru așezăminte culturale pentru diferite destinații

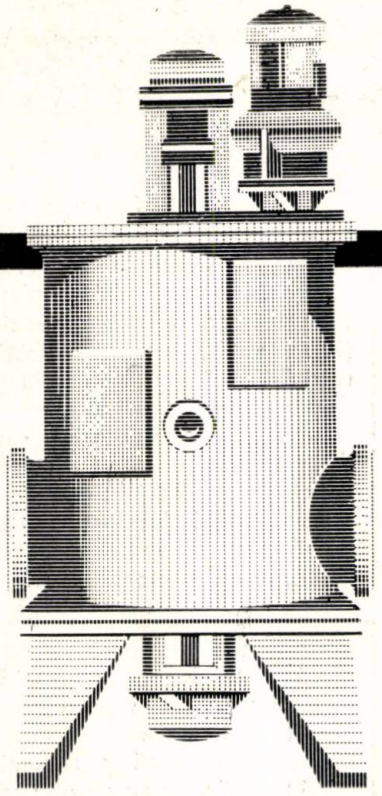
LIVRĂM DE ASEMENEA ȘI URMĂTOARELE MAȘINI SEPARATE:

Mașini auxiliare pentru laminoare
Valțuri pentru industria metalurgică
Concasoare și mori
Mașini pentru prepararea minereurilor după cum urmează:
- separatoare magnetice
- mașini de flotație și mori
- mașini de turnat

Macarale pentru industria metalurgică
Angrenaje
Instalații pentru presarea baloturilor de bumbac
Aparate chimice și utilaje separate
Mașini pentru prelucrarea materialelor plastice și elastice
Mașini de trefilat sîrmă și războaie de țesut sîrmă
Mașini de cablaj
Mașini de împletit rapid
Mașini pentru producerea de electromotoare și autogeneratoare ca și pentru producerea de subansambluri și tehnica semiconductorilor
Prese de ulei

INVEST EXPORT

DEUTSCHER INNEN- UND AUßENHANDEL
DDR — 108 Berlin — Taubenstraße 7/9
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Telefon: 22 04 71* — Telegramme: Diainvesta — Telex: 011 2695 diai dd



FILTRU MECANIC COMPLET AUTOMATIZAT PENTRU PURIFICAREA APEI (FILTRU RAPID)

Filtrele BRASSERT se caracterizează prin:

— filtrare continuă total automatizată cu autocurățire
— robustețe, timp îndelungat de funcționare, cost minim de exploatare.
— spațiu mic de utilizare, instalație foarte simplă
— utilizabil și în cazul variației conținutului de impurități din apa brută prin folosirea diferitelor elemente de filtrare, ușor de înlocuit.
— nu necesită aparatură auxiliară și nici dispozitive ajutătoare:
— nu necesită deservire.

În unele uzine funcționează pînă la 100 filtre BRASSERT. De zeci de ani lucrăm în această ramură și am realizat pînă astăzi peste 3 000 de instalații cu filtrare rapidă pentru industria siderurgică, metalurgică, electrocentrală, în industria chimică, rafinării, fabrici de hîrtie ș.a.

Vă rugăm să ne cereți documentație detaliată și să ne consultați asupra problemelor dvs. în filtrarea apei.

BRASSERT

BRASCO S.A. 15, rue des Voisins GENEVE (Schweiz)
Tel. 25 83 60 Telegrame: BRASSERTCO

UZINA *Policolor* BUCUREȘTI

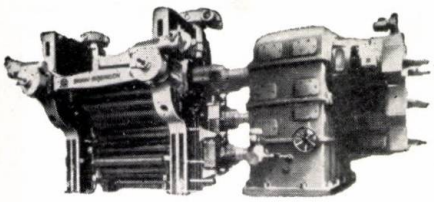
Bd. Ion Șulea nr. 309. Sectorul III. Telefon: 22.36.51 ; 22.00.73

PRODUCE:

● Grunduri solubile în apă tip Stollaquid după licența Peter Stoll	— Aplicabil în procedeul: — imersie — flow-coating — stropire pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare etc.
● Emailuri cu uscare la cuptor după licența Peter Stoll	pentru aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane.
● Vopsele pentru construcții	pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
● Rășini poliesterice nesaturate tip VIAPAL după licența Vianova	pentru lacuri și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

PRODUSELE NOASTRE SE FABRICĂ ÎN INSTALAȚII MODERNE CU CELE MAI CURATE MATERII PRIME ȘI POT SATISFACE CELE MAI EXIGENTE CERINȚE ÎN APLICAREA LA SISTEMUL DVS. DE VOPSIRE.

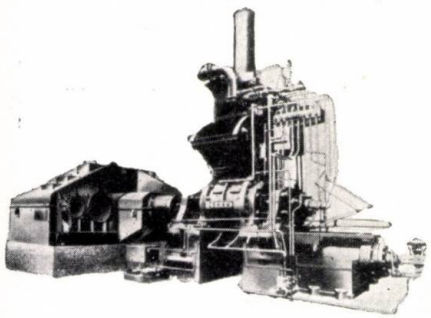
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36" (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100" (2 540 mm) ; distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

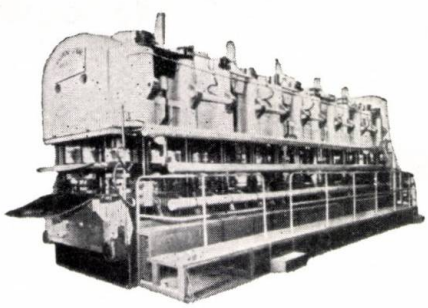


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

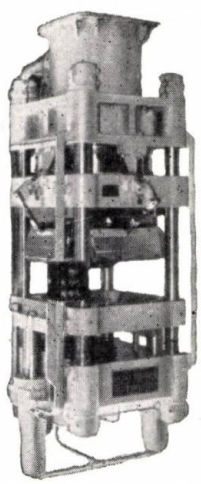


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36' × 7' (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min., în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

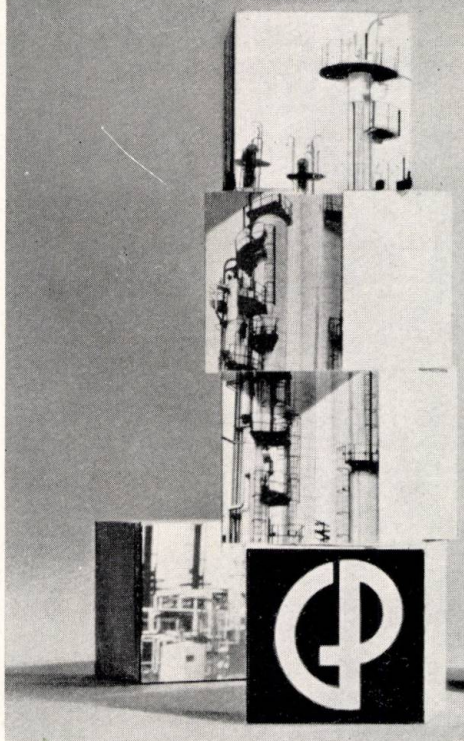
Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

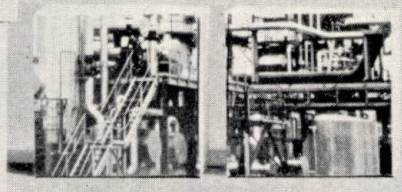
P8035



In vederea construirii uzinelor Dv. de azot alegeţi procedeele

GRANDE PAROISSE

pentru :
prepararea gazelor de sinteză,
sinteza amoniacului,
fabricarea acidului azotic.



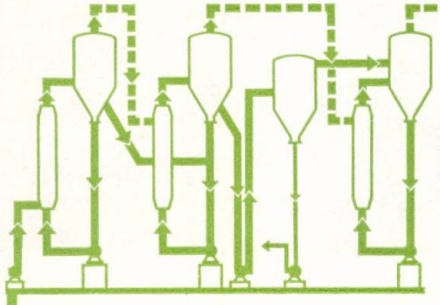
Experienţa firmei GRANDE PAROISSE ca reexploatant şi realizator îi permite să vă ofere metode încercate. Ea este garanţia Dv.

PUB GP 34-67

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE

azote et produits chimiques

8, rue Cognacq-Jay, Paris 7e-FRANCE-Tél. 468-44-30-Télégr. Granparg-Paris 007 - Télex: 27.716 AIRLIQ.



PROIECTĂM ŞI CONSTRUIM

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochillii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

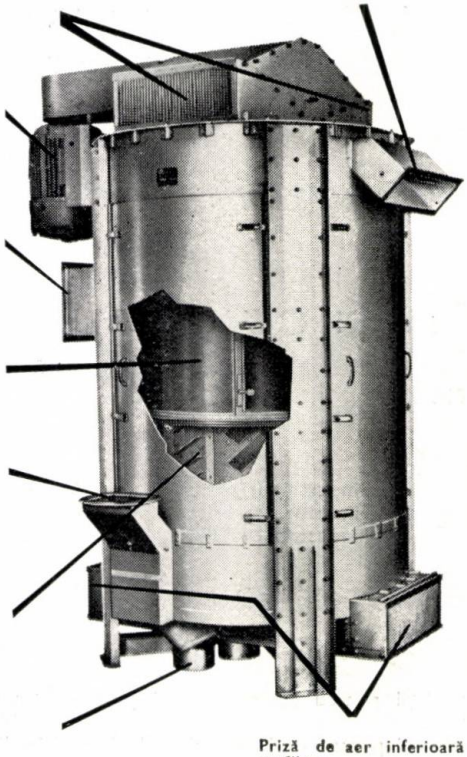
USCĂTOR HART
—CARTER Spin—Away®

sporeşte brusc producţia de cauciuc cu 11,6%, la Uzinele Goodrich—Gulf Chemicals, Inc.

Uzinele Goodrich — Gulf din Virginia de Vest (S.U.A.) produc stiren-butadien (SBR) de înaltă puritate şi granule SBR cu mare conţinut de stiren, pentru fabricile de cauciuc. Granulele părăsesc extruderul la circa 250°F. Ele trebuie să fie răcite la circa 140°F dacă sînt puse în pachete şi sub 100°F dacă sînt puse în saci.

Sistemul de răcire şi deshidratare a granulelor cu cinci transportoare vibratoare, pulverizarea apei cu suflător de aer, cu o capacitate de 40 000 cfm era prea complicat, diminua producţia şi calitatea produselor.

Întregul sistem a fost înlocuit cu un răcitor simplu cu aducerea apei pe un jgheab şi prin uscătorul Hart Carter Spin — Away. Granulele de cauciuc sînt răcite acum şi uscate fără întrerupere şi dificultăţi, 24 de ore din 24, cu recircularea continuă a apei. Dispozitivul lucrează curat, fără întreruperi şi furnizează produse superioare. Deshidratează reziduurile de răşini mai repede, la costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale.

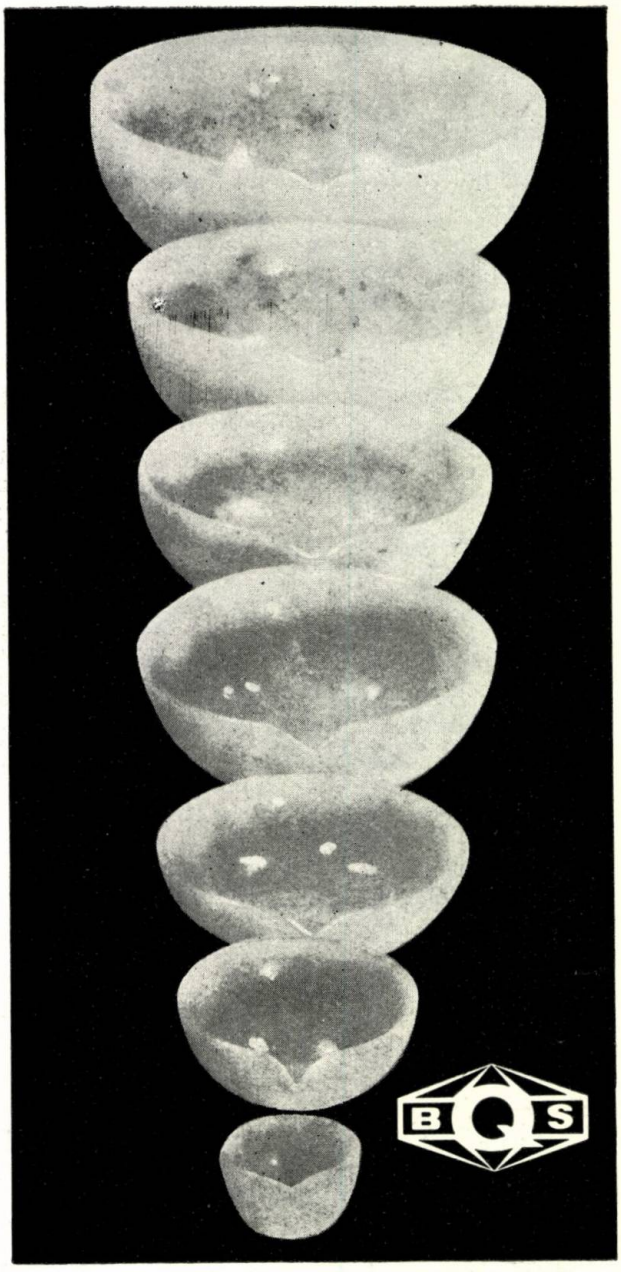


Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12000 lb (1 lb = 0,435 kg) pe oră

Informaţii complete la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi.

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
U.S.A. Cable Address: CAMACO
655 Nineteenth Ave. N.E. • Minneapolis, Minn. U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY



PERFECŢIUNE A PREZENTULUI
PRODUS AL TRADIŢIEI ŞI PROGRESULUI

Produse din cuarţ — elemente de construcţie de cea mai înaltă calitate, indispensabile în laboratoare. Rezistente la solicitarea termică continuă pînă la 1100°C, insensibile la schimbări extreme de temperatură. Nu sînt atacate de majoritatea acizilor. În nomenclatorul nostru de export care conţine o gamă complexă de aparate de laborator, sînt cuprinse şi produsele de cuarţ.

AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN DE
DEUTSCHEN
DEMOKRATISCHEN REPUBLIK, DDR 108 BERLIN,
KRONENSTR. 19—19 a

Republica Democrată Germană

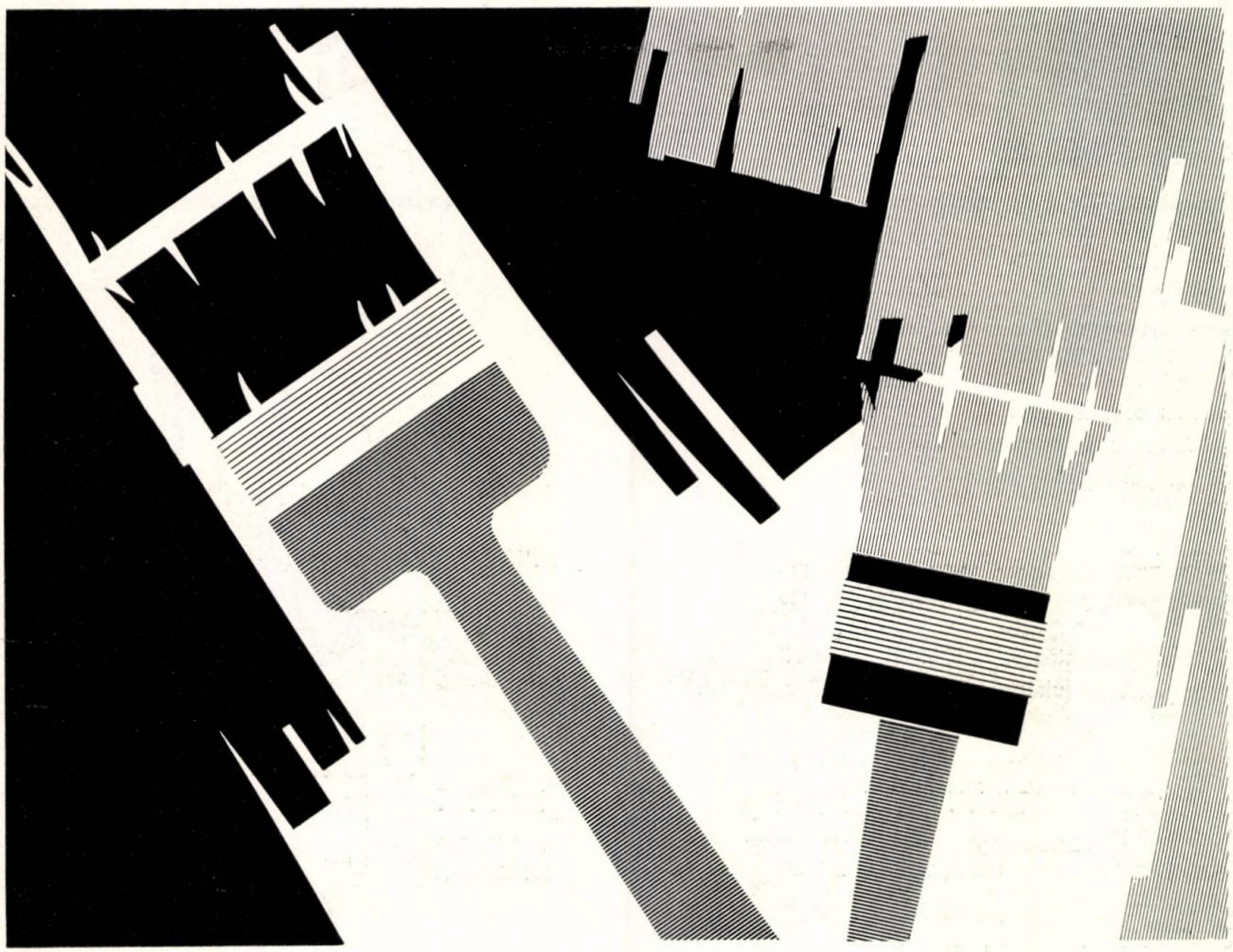
Glas Keramik

HOECHST produce :

®MOWILITH

pentru vopsele
de zugrăveli și tencuieli fine

În decursul deceniilor în peste 100 de țări din lume vopselele de zugrăvit și tencuielile fine pe bază de dispersii Mowilith (acetate polivinilice și copolimeri) și-au dovedit eficacitatea. Vopselele și tencuielile fine preparate din dispersii Mowilith pentru lucrări de interior și exterior se prelucrează ușor, au o scurtă durată de uscare și se caracterizează printr-o bună formare a filmului, o aderență excelentă pe diferite fonduri, rezistivitate mărită față de lumină și intemperii, elasticitate mare a filmului, permeabilitate la aburi și nu mai puțin stabilitate mare determinată de faptul că filmul nu se degradează mulți ani. În afară de aceasta dispersiile Mowilith prezintă o absorbție foarte bună a pigmenților. Calitățile speciale ale dispersiei copolimere Mowilith se bucură de o apreciere crescîndă. Materialul nostru tehnico-informativ referitor la modalitățile de întrebuințare a acestor produse vă stă la dispoziție.



004036 R.

HOECHST

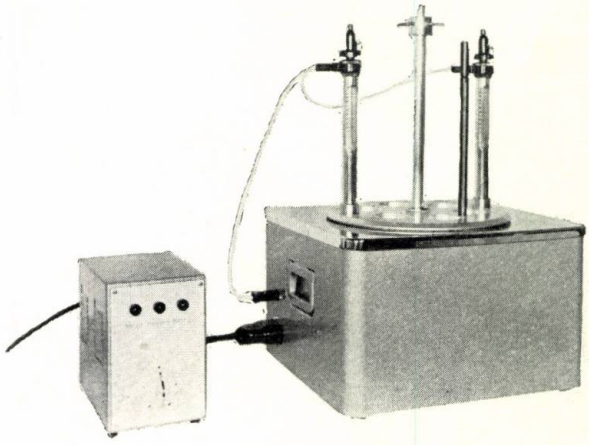
Societatea Anonimă a Uzinelor de coloranți HOECHST AG este una dintre marile întreprinderi de industrie chimică din lume.
În afară de societățile afiliate Kalle AG, Knapsach AG, Behringwerke AG și industriile chimice Albert, mai aparțin de industriile noastre Societatea Messer Griesheim GmbH, Societatea Friedrich Uhde GmbH și alte companii din țară și din străinătate. Programul de livrare cuprinde toate domeniile chimiei moderne: materii colorante, pigmenți, tenside, materiale auxiliare pentru industria textilă, eteri de celuloză, produse intermediare, medicamente, chimicale fine pentru farmaceutică, seruri, vaccinuri, materii prime pentru industria lacurilor, solvenți, materii chimice organice și anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre chimice, materiale sintetice, îngrășăminte, substanțe pentru protecția plantelor, folii, aparate și produse pentru tehnica reproducerii, mașini, aparate și unelte pentru tehnica sudurii sparte și tehnica temperaturilor joase, gaze industriale precum și planificarea și construcția de instalații chimice.

FARBWERKE HOECHST ✧ AG 6230 FRANKFURT / MAIN 80
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianţilor, pînă la limita de temperatură de 350°C

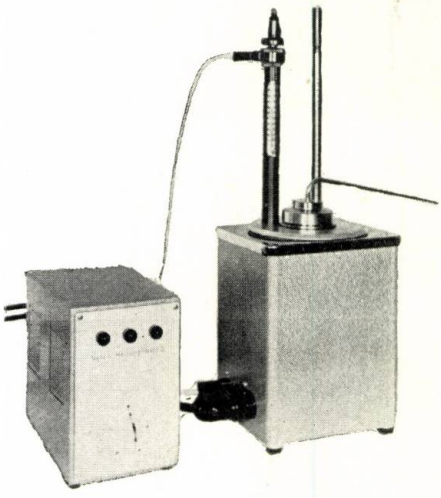


APARATURĂ UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

pentru determinarea stabilităţii oxidării produselor din uleiuri minerale

În afară de acestea, mai livrăm:

DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAŢIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR



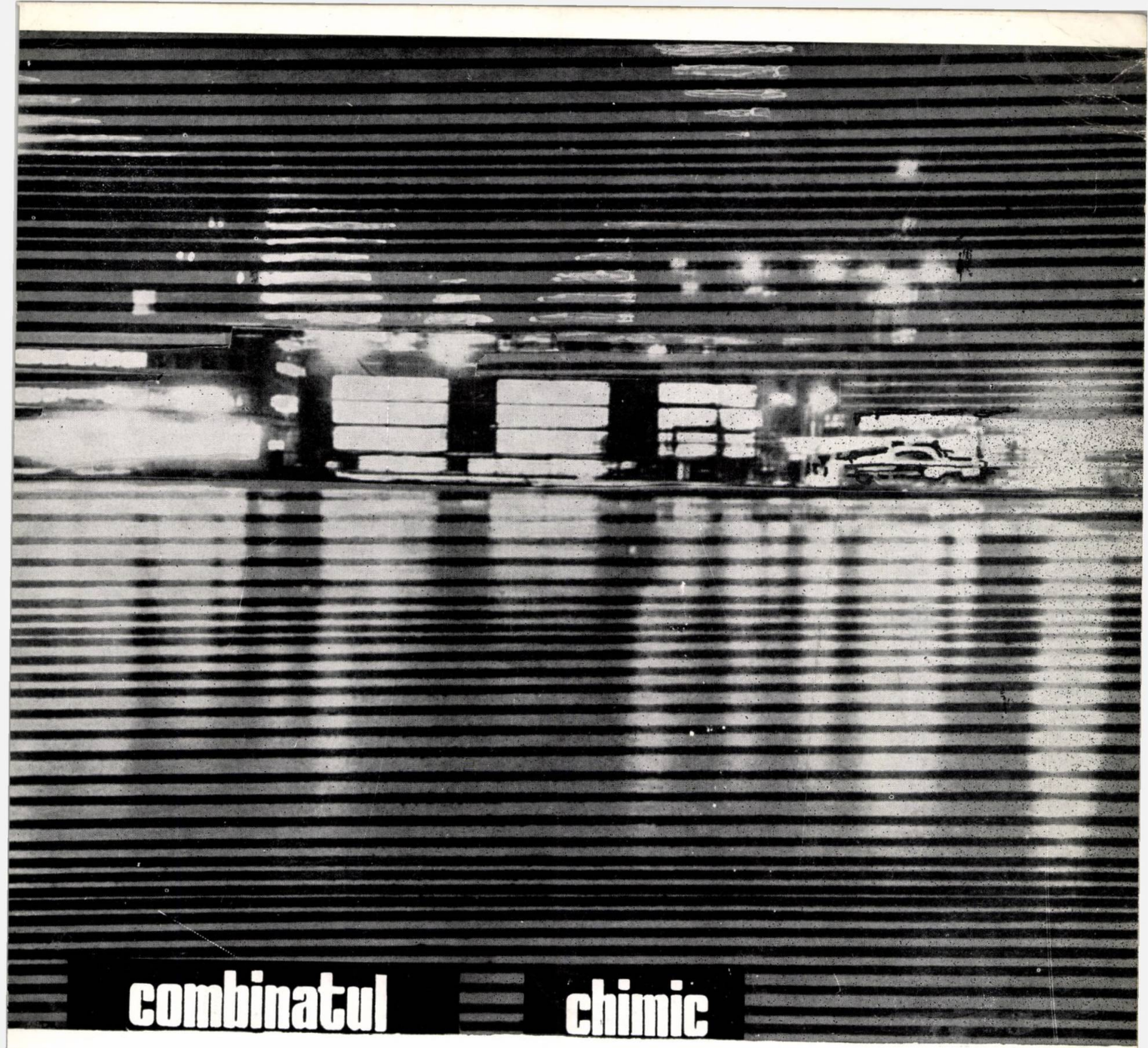
Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
Bucureşti — Str. Doamnei 5

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883



combinatul chimic

Îrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu tehnică (carbid).
Bicromat de sodiu.
Sodă caustică soluție.
Acid clorhidric.
Clorură de calciu (calcinată și hidratată).
Hipoclorit de sodiu.
Sulfat de sodiu farmaceutic.
Sulfat de sodiu anhidru.
Acid sulfuric tehnic tip D.
Sulfat de aluminiu tehnic.
Sulfoaluminat de calciu.
Policlorură de vinil tip E.
Oxid de zinc cal. I și II.

PRODUSE CERAMICE:

Plăci de faianță: albe, colorate.

Gresie ceramică antiacidă: inele Raschig, plăci pentru pardoseală gri și roșii, cărămizi antiacide, tuburi și piese de legătură.

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFOGRAF

uzina de superfosfați și acid sulfuric

NAVODARI

produce

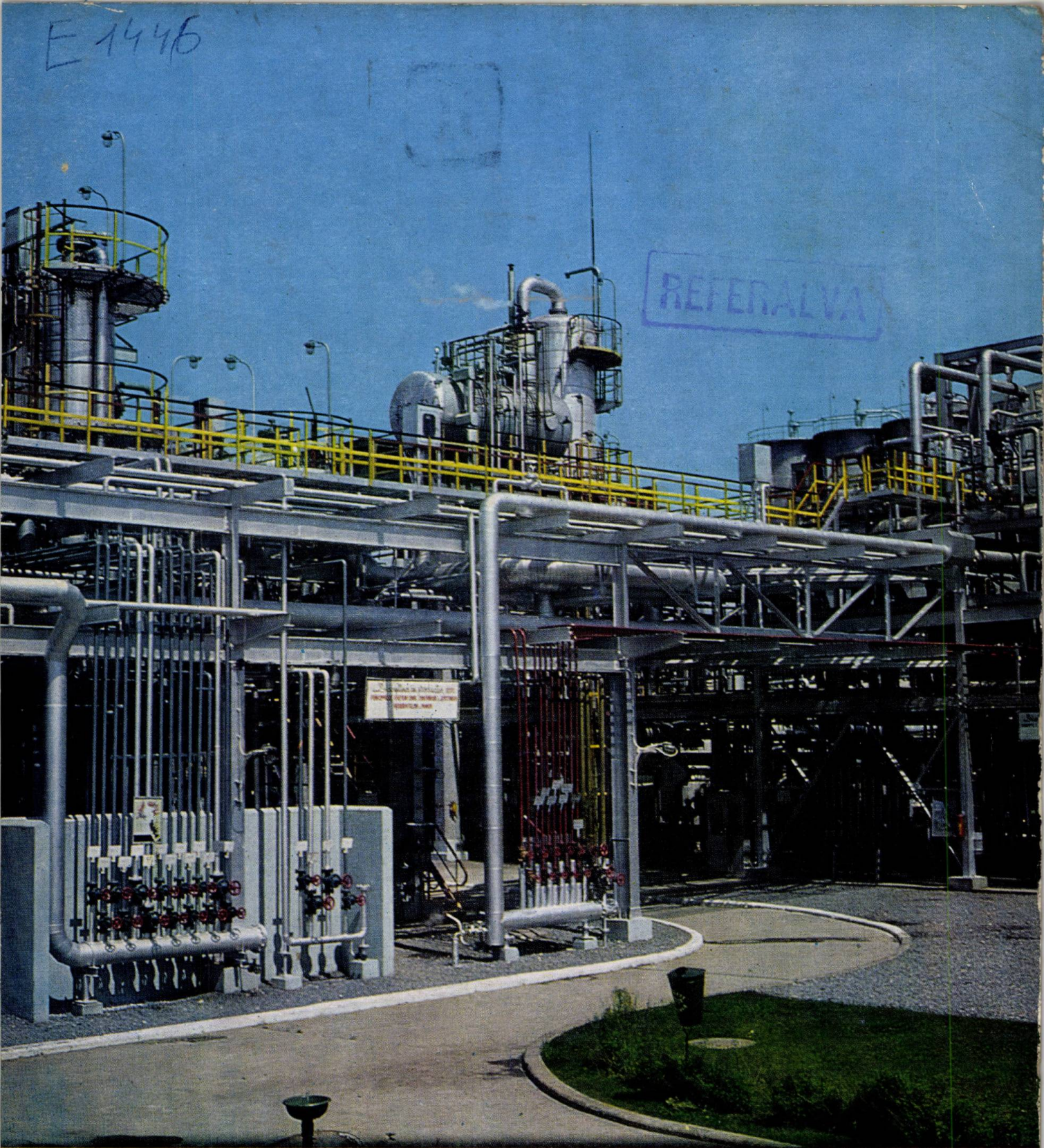
PENTRU AGRICULTURĂ:

- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

E 1446



REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

8

AUGUST 1968
Vol. 19 p. 433—496
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MĂGURELE

PRODUCE
UREE GRANULATĂ
● Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
● Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

● Tipul I;
16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
● Tipul II;
23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
● Tipul III;
13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% KO)

ÎNGRĂȘĂMINTELE COMPUSE GRANULATE SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONȚINUT DE 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULAȚIE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

● Calit. I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max 0,5% umiditate

● Calit. II cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

Nr. 8
AUGUST
VOL. 19
1 9 6 8

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

N. BODOR	433—438	Efecte la distanţă în seria combinaţiilor steroidice
D. GRIGORIU şi M. BOGDAN	439—443	Unele aspecte termodinamice ale procesului de extracţie lichidă, cu un amestec de doi solvenţi miscibili cu un singur solvent, folosit la separarea diferitelor serii omologe de hidrocarburi. III
P. N. ŞTEFĂNESCU	444—447	Sinteze de noi compuşi indolici analogi de melatonină
I. MOLDOVAN şi V. PREDA	448—452	Un nou procedeu pentru valorificarea azotatului de calciu deşeu de la fabricarea nitrofosfaţilor
D. MARCUS şi H. OZARCHEVICI	453—456	Privire critică asupra căilor de prelucrare a catalizatorului de reformare uzat
V. IANCU şi P. FITORI	457—458	Obţinerea pentaoxidului de vanadiu din catalizatorii epuizaţi sau din alte materiale cu conţinut de oxizi de vanadiu
B. DAVID, GH. FILIP, V. VĂCARIU şi S. TĂTARU	459—463	Extracţia uraniului cu tri-N-butilfosfat
VL. LAMBRINO şi GH. FURNICĂ	464—467	Studiul separării ^{134}Cs din soluţii radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni alumosilicaţi
L. BARAF	468—473	Un model pentru hidrodinamica agitării
E. DUTKAI	474—479	Asupra calculului coloanelor de rectificare cu umplutură

SCURTE COMUNICĂRI

GR. STĂNESCU şi O. RĂDULESCU	480—481	Analiza spectrofotometrică în infraroşu a unor derivaţi tri-şi tetraclorurati ai benzenului
V. PĂRĂUŞANU, C. ANDREI şi L. DIMA	481—482	O metodă simplă pentru dozarea acidului benzoic şi tereftalic dintr-un amestec
E. AITEANU şi M. MEDIANU	483	Dozarea benzatinpenicilinei din produsul. MOLDAMIN
V. STOICESCU, C. IVAN şi H. BERAL	484	Aplicarea metodei culometrice în controlul medicamentelor. II. Dozarea hidrazidei acidului izonicotinic din comprimate
GH. BALICA, S. SIMION şi V. PĂUN	484—485	Aplicaţiile noi ale N-bromacetamidei în analiza organică. II O nouă metodă pentru dozarea compuşilor nesaturaţi în butanolul tehnic de sinteză.

CRONICĂ

486—488

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

489—495

RECENZII

495—496

OMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Deaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. Gh. M. Dinu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca. prof. dr. docent ing. G. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan.

Redactor-şef rubrică
ing. Nelia Mihăilă

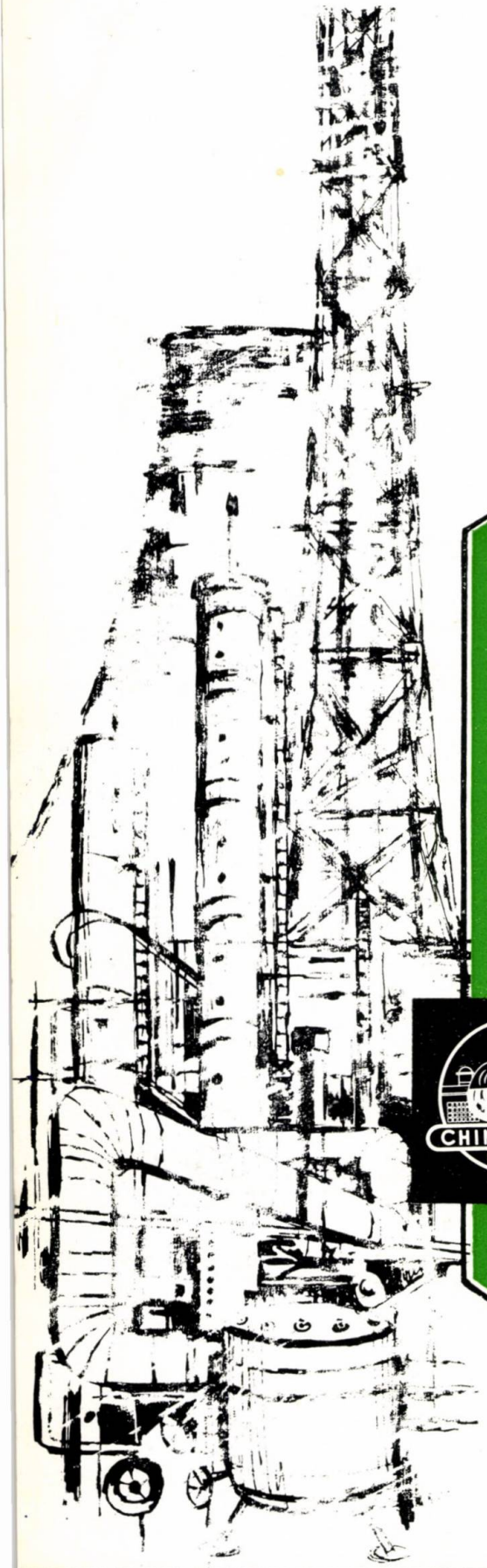
Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul petrochimic Ploieşti

Foto: Teodorov Nicolae

Снимок на первой обложке:
Нефтехимический комбинат из г. Плоешть

The cover picture represente:
Petochemical combine of Ploieşti

SOLVENTS FABRIQUÉS EN ROUMANIE



produits de qualité supérieure
de l'industrie pétrochimique

ACETONE
METHANOL
MONOETHILENGLYCOL
DIETHYLENGLYCOL
TRICHLORETHYLENE

Exportateur

CHIMIMPORT

Bucarest Roumanie
10, Bd. Republicii
Boîte postale 525
Telex 184 et 185
Téléphone 16.06.36

Adrese télégraqhipue CHIMIMPORT Bucarest

CONTENTS

N. BODOR

Distance effects in the serie the steroidic combinations 433

D. GRIGORIU and M. BOGDAN

Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with a mixture of two miscible solvents and with a single solvent used for separating different homologous hydrocarbon series. III..... 439

P. N. ŞTEFĂNESCU

Syntheses of new analogous indolic melatonine compounds 444

I. MOLDOVAN and V. PREDA

A new method of turning to account the calcium nitrate resulting as a waste from nitrophosphate fabrication 448

D. MARCUS and H. OZARCHEVICI

Critical considerations concerning the ways of processing the used reforming catalysts 453

V. IANCU and P. FITORI

The obtention of vanadium pentaoxide from the exhausted catalysts and from other materials with vanadium oxide content 457

B. DAVID, GH. FILIP, V. VĂCARIU and S. TĂTARU

The uraniumextraction with tri-N-butylphosphate 459

Vl. LAMBRINO, and GH. FURNICĂ

The study of the separation of Cs from radioactive solutions by means of alumosilicate ion exchangers 464

L, BARAF

A model for the stirring hydrodynamics 468

E. DUTKAI

Concerning the calculus of rectification columns with filling material..... 474

BRIEF REPORTS

GR. STĂNESCU and O. RĂDULESCU

The i.r. spectrophotometric analysis of some tri-and tetrachlorinated derivates of benzene 480

V. PĂRĂUŞANU, C. ANDREI and L. DIMA

An easy method for determining the benzoic and terephtalic acids in a mixture.. 481

E. AITEANU and M. MEDIANU

Contributions to the physical and chemical determination of antibiotics in the Romanian products. Determination of benzatinpenicillin in the moldanin product 483

V. STOICESCU, C. IVAN and H. BERAL

The application of the coulometric method in the drug control. II. Determination of the hydrazide of the isonicotinic acid in tablets 484

GH. BALICA, S. SIMION and V. PĂUN

The new applications of N-bromacetamide in the organic analysis. II..... 484

CHRONICLE 486
WE PICKED UP FOR YOU 489
REVIEWS 495

N. Bodor: **Some problems of distance effects**

The paper describes the effects of substitutes on reactivity on the basis of literature data and of data supplied by the author for the androstane derivates. The importance is shown of the different possible effects such as the field effect, inductive τ, inductive π, mesomer, electromer and the coefficients from the extrathermodynamic equations are calculated in the case of different substitutes. The results obtained are discussed.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 433
D.C. 577.17

P. N. Ştefănescu: **Syntheses of new analogous indolic melatonine compounds**

The melatonine or N-acetyl-5-metoxi-triptamine is an hormone produced by the pineal gland. In order to study the physiological properties and the biochemical changes occurring in the organism,12 analogous melatonine compounds have been synthesized. The acilation has been made with halogenated derivates (Cl, Br, I) of the acetic acid both in the aminic and iminic groups from the indolic nucleus. Compounds with the benzoic, malonic, succinic and adipic acids have also been prepared. The preparation methods, with the benzoic, malonic, succinic and adipic acids have also been prepared. The preparation methods, the properties of the compounds obtained (melting points, solubility, U.V. and I.R. absorption spectra) as well as their pharmacological action are shown.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 444
D.C. 547,751:577.17.002.69

I. Moldovan, V. Preda: **A new method of turning to account the calcium nitrate resulting as a waste from nitrophosphate fabrication**

The paper contains a short presentation of the nitrophosphate fabrication processes connected with the water-solubility degree of the P_2O_5. The importance is shown of the elimination and utilisation of the calcium nitrate from these products. It is insisted upon the poor physical qualities of calcium nitrate and the results are given of the researches carried out in order to improve its quality. By calcination with potassium sulphate, it is possible to obtain from calcium nitrate which is a highly hygroscopic product, a completely non-hygroscopic N-K product în which the potassium is in potassium nitrate form and can be used as such or mixed with urea and ammonium phosphates. The pearled product obtained is an NK or NPK fertilizer rich in nutrient substances and completely non-hygroscopic thus making it possible to use the calcium nitrate in agriculture. The following types of fertilizers are obtainable: N: P: K = 19.7;0;19,7 and 12.2: 24.0: 13. 8.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 448
D.C. 661.635

D. Marcus and H. Ozarchevici: **Critical considerations concerning the ways of processing the used reforming catalysts**

The literature data concerning the first valorization gradient of platinum from the used reforming catalysts are reviewed. Among the different possible ways those considered more suitable from the technological viewpoint have been studied in laboratory. It results from the works carried out that the most advantageous processings are those based on the dissolution of the support in sulphuric acid or in alkalis

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 453
D.C. 665.644.4:66.097,3

B. David, Gh. Filip, V. Văcariu and S. Tătaru: **The uranium extraction with tri-N-butylphosphate**

The paper discusses the problem of the purification of uranium concentrates by TBF extraction. A study has been carried out to determine the influence of the concentration of the uranium, nitric acid and TBF on the extraction of uranium from the nitric solutions. The results obtained experimentally with industrial nitric solutions are pointed out. The behaviour of the Romanian-made TBF products has been studied and compared with two imported products frequently used in the uranium industry, emphasizing the qualities of the former.
The results obtained may be used to achieve some technological flows for the purification of uranium concentrates and shows the possibility of using in the uranium industry the TBF produced at the Borzeşti Chemical Combine.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 459
D.C. 669.822:66.062.68

L. BARAF **A model for the stirring hydrodynamics**

The paper presents a simplified model allowing to explain the variation of the tangential components of the speed in the central stopper zone as well as the variation of all the speed components in the zone between the base of the central stopper and the bottom of the flask for flat -bottomed mixing flasks. The model presented allows to explain the modification of the whole speed distribution occurring in the mixing flask when a foreign body is immersed and when the stirrer approaches the bottom of the flask.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 468
D.C. 542.63:532.5

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БОДОР
Эффекты на расстоянии в серии стероидных комбинации 433

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН
Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстакции со смесью из двух смешиваемых растворителей, и с одним растворителем, применяемого при отделении различных гомологических серий углеводородов III..... 439

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ
Синтезы новых индоловых аналогичных соединений мелатонина 444

И. МОЛДОВАН и В. ПРЕДА
Новый способ по усвоению азотата кальция-отход при производстве нитрофосфатов 448

Д. МАРКУС и Х. ОЗАРКЕВИЧ
Критический обзор способов переработки использованного катализатора реформинга..... 453

В. ЯНКУ и П. ФИТОРИ
Получение пентаксида ванадия из истощенных катализаторов или из других материалов с содержанием окиси ванадия 457

Б. ДАВИД, Г. ФИЛИП, В. ВЭКАРИУ и С. ТЭТАРУ
Экстракция урания три-N-бутилфосфатом..... 459

ВЛ. ЛАМБРИНО и Г. ФУРНИКЭ
Изучение по отделению ^{134}Cs из радиоактивных растворов при помощи алюмосиликатных ионообменников 464

Л. БАРАФ
Модель для гидродинамического мешания 468

Е. ДУТКАЙ
О расчёте ректификационных колонок с наполнением 474

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ГР. СТЭНЕСКУ и О. РЭДУЛЕСКУ
Спектрофотометрический анализ инфракрасными лучами ряда производных три и тетра хлоратов бензена 480

В. ПЭРЭУШАНУ, К. АНДРЕЙ и Л. ДИМА
Простой метод по дозированию бензойной и терефталовой кислот в смеси 481

Е. АИТЯНУ и М. МЕДИАНУ
К вопросу физико-химического дозирования антибиотиков из румынских продуктов. Дозирование бензатинпенициллина из продукта молдамин..... 483

В. СТОЙЧЕСКУ, К. ИВАН и Х. БЕРАЛ
Применение кулометрического способа при проверке медикаментов. II. Дозирование гидразида из никотиновой кислоты в таблетках 484

Г. БАЛИКА, С. СИМИОН и В. ПЭУН
Новые применения N-бромацетамида в органическом анализе II 484

ХРОНИКА 486
ИНТЕРЕСНО ДЛЯ ВАС ... 489
РЕЦЕНЗИИ 495

Н. Бодор: **Эффекты на расстоянии в серии стероидных комбинации**

В статье описываются эффекты замещенных на реактивность, на основании литературных данных и на данных установленных автором для производных андростана. Указывается значение различных возможных эффектов: полевой эффект, индуктивный G, индуктивный π, мезомерный, электромерный и высчитываются коэффициенты динамических уравнений для различных замещенных с обсуждением полученных результатов.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 433
Д.З. 577.17

П. Н. Штефэнеску: **Синтезы новых индоловых аналогичных соединений мелатонина**

Мелатонин или N-ацетил-5-метокси-триптамин, есть гормон выделяемый пинеальной железой. С целью изучения физиологических свойств, а также биологических изменений происходящих в организме, синтетизировали 12 аналогичных мелатониновых соединений.
Ацилирование производили галогенными производными (Cl, Br I) уксусной кислоты, как в аминовой группе, так и в иминовой группе, из индолового ядра. Приготовили также соединения с бензойной, малоновой, сукциновой и адипиновой кислотами. Указываются методы притовления, свойства полученных соединений (точки плавления, растворимость, И.К. и У.Ф. абсорбционные спектры), а также и их фармакологическое действие.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 444
Д.З. 547,751:577.17.002.69

И. Молдован, В. Преда: **Новый способ по усвоению азотата кальция -отход при производстве нитрофосфатов**

В статье приводится краткое описание способов производства нитрофосфатов в связи с степенью растворимости P_2O_5 в воде, а также значение выделения и применения азотата кальция из этих продуктов. Отмечают слабые физические качества азотата кальция и указывают результаты полученные при испытаниях проведенных с целью улучшения качеств.
Азотат кальция — очень гигроскопический продукт, при кальцинировании сульфата калия дает совсем негигроскопический продукт N—K, в котором калий находится под видом азотата кальция, который может применяться и в таком виде или в смеси с мочевиной или с фосфатом аммония. Получаемый продукт является удобрением NK или NPK богатым питательными веществами, абсолютно негигроскопическим, делая азотат кальция применимым в сельском хозяйстве. Получают таким образом следующие сорта удобрений: N : K 19,7:0:19,7 и 12,2:24,0:13,8.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 448
Д.З. 661.635

Д. Маркус и Х. Озаркевич: **Критический обзор способов переработки использованного катализатора реформинга**

Производится обозрение литературных данных относительно первой ступени освоения платины из использованных катализаторов реформинга. Из различных возможных путей, исследовали в лаборатории те, которые можно считать наиболее подходящими с технологической точки зрения. Из проведенных работ заключают что наиболее выгодные способы переработки являются растворение в серной кислоте или в алкали.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 453
Д.З. 665.644.4:66.097.3

Б. Давид, Г. Филип, В. Вэкариу и С. Тэтару: **Экстракция урания три-N-бутилфосфатом**

В этой работе занимаются вопросом очистки концентратов урания путем экстракции ТБФ. После изучения проведенного на чистых растворах, в которых обследовали влияние на экстракцию урания из азотных растворов — концентрации урания, азотной кислоты и ТБФ, приводят результаты полученные опытным путем на промышленных азотных растворах.
Одновременно изучается поведение ТБФ-отечественного производства по сравнению с двумя импортными признанными в промышленности урания продуктами, отмечая качества отечественного продукта.
Полученные результаты могут служить для получения ряда технологических потоков по очистке концентратов урания и подтвердить возможность применения в промышленности урания ТБФ производимого Химическим Комбинатом из Борзешть.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 459
Д.З. 669.822:66.062.68

Л. Бараф **Модель для гидродинамического мешания**

Ь статье указывается упрощенная модель, которая позволяет об ъяснить изменение касательных составных скорости в зоне между основанием центральной пробки и дном сосуда, для мешальных сосудов с плоским дном. Описанная модель позволяет об ъяснить изменение всеобщего распределения скоростей в мешальном сосуде при погружении примесей, а также при приближении смесителя ко дну сосуда.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 468
Д.З. 543.63.532.5

INHALT

N. BODOR
Entfernungseffekte in der Keihe der steraidiscen Verbindungen 433

D. GRIGORIU und M. BOGDAN
Einige thermodynamische Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit einem Gemisch von zwei vermischbaren Lösungsmitteln und mit einem einzigen Lösungsmittel, bei der Trennung der verschiedenen homologen Kohlenwasserstoffreihen. III. 439

P. N. ŞTEFĂNESCU
Synthese neuer indolischer Analogverbindungen des Melatonins 444

I. MOLDOVAN und V. PREDA
Ein neues Verfahren zur Verwertung des, bei der Nitrophosphat herstellungen abfallenden Kalziumnitrats 448

D. MARCUS und H. OZARCHEVICI
Kritische Betrachtungen in bezug auf die Verwertungsarten des erschöpften Reforming-Katalysators 453

V. IANCU und P. FITORI
Gewinnung des Vanadiumpentaoxyds aus erschöpften Katalysatoren oder aus anderen Stoffen mit Vanadiumoxydgehalt.. 457

B. DAVID, G. FILIP V. VĂCARIU und S. TĂTARU
Uranextraktion mit Tri-N-Buthylphosphat 459

VL. LAMBRINO und GH. FURNICĂ
Studie in bezug auf die Separation des ^{134}Cs aus radioaktiven Lösungen mit Hilfe Aluminiumsilikat-Ionenaustauschern 464

L. BARAF
Ein Modell für die Hydrodynamik des Rührprozesses 468

E. DUTKAI
Über die Berechnung der Rektifizierkolonne mit Füllung 474

KURZREFERATE
GR. STĂNESCU und O. RĂDULESCU
Infrarotspektrophotometrische Analyse einiger Tri- und Tetrachlorderivate des Benzols 480

V. PĂRĂUŞANU, C. ANDREI und L. DIMA
Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Benzoe- und Therephtalsäure in einem Gemisch..... 481

E. AITEANU und M. MEDIANU
Beiträge zur physikalischen und chemischen Bestimmung der Antibiotica in den rumänischen Erzeugnissen. Bestimmung des Benzatinpenizillins im Moldaminerzeugnis 483

V. STOICESCU, C. IVAN und H. BERAL
Anwendung des coulometrischen Verfahrens in der Arzneimittelkontrolle. II. Bestimmung des Hydrazins der Isonikotinsäure in Tabletten 484

GH. BALICA, S. SIMION und V. PĂUN
Neue Anwendungen des N-Bromazetamids in der organischen Analyse. II.... 484

CHRONIK 486
FÜR SIE NOTIERT 489
BUCHBESPRECHUNGEN 495

N. Bodor: **Entfernungseffekte in der Keihe der steroidischen Verbindungen**

Im Beitrag werden die Effekte der Substituenten auf die Reaktivität auf Grund der Daten aus der Faschliteratur und der vom Verfasser für die Androstanderivate festgelegten Daten dargelegt. Es wird auf die Bedeutung der verschiedenen möglichen Effekte hingewiesen: Feldeffekt, induktiver – Effekt, induktiver – Effekt, mesomerer und elektromerer Effekt, die Koeffizienten-der extrathermodynamischen Gleichung für die verschiedenen Substituenten berechnet und die erzielten Ergebnisse besprochen.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 433
D.K. 577.17

N. Ştefănescu: **Synthese neuer indolischer Analogverbindungen des Melatonins**

Das Melatonin oder N-Azethyl-5-Metoxy-Triptamin ist ein, von der Zirbeldrüse erzeugtes Hormon. Im Hinblick auf die Untersuchung der physiologischen Eigenschaften und der biochemischen Veränderungen im Organismus wurden 12 Analogverbindungen des Melatonins synthetisiert.
Die Azylierung erfolgte mit Halogenderivaten (Cl, Br. I) der Essigsäure, sowohl in der Amingruppierung als auch der Imingruppierung des Indolkerns. Ferner wurden Verbindungen der Benzoesäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure bereitet. Es werden die Bereitungsverfahren, die Eigenschaften der erzielten Verbindungen (Schmelzpunkt, Lösbarkeit, Adsorbtionsspektrum und UV und IR, sowie ihre pharmakologische Wirkung dargelegt.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 444
D.K. 547.551.2'113

I. Moldovan und V. Preda: **Ein neues Verfahren zur Verwertung des, bei der Nitrophosphatherstellungen abfallenden Kalziumnitrats**

Die Verfasser beschreiben kurz die Herstellungsverfahren der Nitrophosphate mit Bezug auf die Wasserlöslichkeit des P_2O_5 und der Bedeutung einer Ausscheidung und Nutzug des Kalziumnitrats aus diesen Erzeugnissen. Es wird auf die schwachen physikalischen Eigenschaften des Kalziumnitrats hingewiesen und die Ergebnisse der Versuche im Hinblick auf die Qualitätsverbessreung dargelegt.
Das Kalziumnitrat, das stark hygroskopisch ist, ergibt durch Kalzinieren mit Kaliumsulfat ein vollkomen unhygroskopisches NK-Produkt, in dem sich das Kalium in Form von Kaliumnitrat befindet, und das als solches oder im Gemisch mit Harnstoff oder Ammoniumphospahten verwendet werden kann. Das perlenartige Erzeugnis in ein NK-oder NPK-Düngemittel, reich an Nährsubstanzen, vollkommen unhygroskopisch, wodurch das Kalziumnitrat in der Landwirtschaft Verwendung findet. Folgende Düngemittelsorten werden auf diese Weise gewonnen: N: P : K; 19,7: O : 19,7 und 12,2 : 24,0 : 13,8.

Rev. Chim. **19**, 1968 nr. 8, p. 448
DK 661.635

D. Marcus und H. Ozarchevici: **Kritische Betrachtungen in bezug auf die Verwertungsart des erschöpften Reforming-Katalysators**

Die Verfasser geben einen Überblick über die in der Fachliteratur enthaltenen Daten im Zusammenhang mit der ersten Verwertungsstufe des Platins in den erschöpften Reformingkatalysatoren. Von den verschiedenen möglichen Wegen wurden im Laboratorium jene untersucht, die vom technologischen Standpunkt die günstigsten Bedingungen boten. Die unternommenen Arbeiten führten zur Schlussfolgerung, dass die vorteilhafteste Verarbeitung, die Lösung des Katalysatorenträgers in Schwefelsäure oder Alkalien darstellt.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 453
D.K. 665.644.4 :66.097,3

B. David, Gh. Filip, V. Văcariu und S. Tătaru: **Uranextraktion mit Tri-N-Buthylphosphat**

Der Aufsatz behandelt das Problem der Reinigung der Urankonzentrate durch Extraktion mit Tri-N-Buthylphosphat. Nach einer Untersuchung anhand reiner Lösungen, durch die der Einfluss der Konzentration des Urans, der Salpetersäure und des Tri-N-Buthylphosphats auf die Uranextraktion verfolgt wird, werden die, bei industriellen Stickstofflösungen, in experimenteller Weise erzielten Ergebnisse dargelegt.
Gleichzeitig wird das Verfalten des einheimischen Tri-N. Buthylphosphats im Vergleich zu zwei Importerzeugnisse untersucht und dessen Eigenschaften hervorgehoben.
Die erzielten Ergebnisse können für die Ausarbeitung von technologischen Verfahren für die Reinigung der Urankonzentrate dienen und bestätigen die Möglichkeit einer Verwertung des im Chemiekombinat Borzeşti bereiteten Tri-N-Buthylphosphats in der Uranindustrie.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 459
D.K. 669.822 :66.062.68

L. Baraf: **Ein Modell für die Hydrodynamik des Rührprozesses**

Der Verfasser beschreibt ein vereinfachtes Modell, das die Unterschiede der tangetialen Komponenten der Geschwindigkeit im Bereich des Zentralverschlusses sowie die Schwankungen aller Geschwindigkeitskomponenten im Bereich zwischen der Basis des Zentralverschlusses und dem Gefässboden bei den Rührgefässen mit flachen Boden erklärt. Das dargelegte Modell gestattet die Erläuterung der Veränderung der gesamten Geschwindigkeitsverteilung im Rührgefäss beim Eintauchen eines Fremdkörpers wie auch der Näherung des Rührers an den Gefässboden.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 468
D.K. 542.63 :532.5

SOMMAIRE

N. BODOR

Effets à distance dans la série des combinaisons steroidique 433

D. GRIGORIU et M. BOGDAN

Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide avec un mélange de deux solvants miscibles et avec un seul solvant utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures. III 439

P. N. ŞTEFĂNESCU

Synthèses de nouveaux composants indoliques analogues de mélatonine..... 444

I. MOLDOVAN et V. PREDA

Un nouveau procédé pour la valorisation de l'azotate de calcium, déchet de la fabrication des nitrophosphates..... 448

D. MARCUS et H. OZARCHEVICI

Considérations critiques sur les voies de transformation du catalyseur de réforming usé 453

V. IANCU et P. FITORY

L'obtention du pentoxyde de vanadium des catalyseurs épuisés ou d'autres substances à teneur d'oxydes de vanadium..... 457

B. DAVID, GH. FILIP, V. VĂCARIU et S. TĂTARU

L'extraction de l'uranium au tri-N-butylphosphate 459

VL. LAMBRINO et GH. FURNICĂ

L'étude de la séparation du ^{134}C des solutions radioactives à l'aide des échangeurs d'ions alumosiliqués 464

L. BARAF

Un modèle pour l'hydrodynamique de 'agitation 468

E. DUTKAI

Au sujet du calcul des colonnes de rectification à remplissage 474

BREVES COMMUNICATIONS

GR. STĂNESCU et O. RĂDULESCU

L'analyse spectrophotométrique en infrarouge de certains dérivés tri- et tétrachlorurés du benzène 480

V. PĂRĂUŞANU, C. ANDREI et L. DIMA

Une méthode simple pour le dosage de l'acide benzoïque et térephtalique d'un mélange 481

E. AITEANU et M. MEDIANU

Contributions au dosage physicochimique des antibiotiques des produits roumains. Le dosage de la benzatinpéniciline du produit moldamin 483

V. STOICESCU, C. IVAN et H. BERAL

L'application de la méthode coulométrique dans le contrôle des médicaments de l'acide isonicotinique des comprimés..... 484

GH. BALICA, S. SIMION et V. PĂUN

Les nouvelles applications de la N-bromacétamide dans l'analyse organique. 484

CHRONIQUE 486

NOUS AVONS RETENU POUR VOUS 489

BIBLIOGRAPHIE 495

N. Bodor: **Effets à distance dans la série des combinaisons steroidique**

Les effets des substituants sur la réactivité sont discutés à la lumière des données fournies par la littératuer et des éléments offerts par l'auteur en ce qui concerne les dèrivés de l'androstan. On fait ressortir l'importance des différents effets possibles, tels les effets de champ, inductifs τ, inductifs π, mésomère, électromère et les coefficients des équations extrathermodynamyques sont établis dans le cas des différents substituants. Les résultats obtenus sont discutés.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 433
C.D. 577.17

P. N. Ştefănescu: **Synthèses de nouveaux composants indoliques analogues de mélatonine**

La mélatonine ou l'N-acétyl-5-métoxi-triptamine est un hormone produit par la glande pinéale. En vue d'étudier les propriétés physiologiques et les transformations biochimiques qui ont lieu dans l'organisme, on a synthétisé 12 composants analogues de mélatonine.
L'acilation a été effectuée avec des dérivés halogénés (Cl, Br, I) de l'acide acétique, autant chez le groupement aminique que chez celui iminique du noyau indolique. On a préparé également des composants avec l'acide benzoïque, malonique, succinique et adipique. Sont également indiquées les méthodes de préparation, les propriétés des composants obtenus (point de fusion, solubilité, spectres absorption en U.V. et I.R.), ainsi que leur action pharmacologique.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 444
C.D. 547.751:577.17.002.69

L. Moldovan, V. Preda: **Un nouveau procédé pour la valorisation de l'azotate de calcium déchet de la fabrication des nitrophosphates**

L'article contient une brève présentation des procédés utilisés pour la fabrication des nitrophosphates, liée au degré de solubilité dans l'eau du P_2O_5. On discute également l'importance de l'élimination et de l'utilisation de l'azotate de calcium de ces produits. On a insisté sur les faibles qualités physiques de l'azotate de calcium et on donne les résultats obtenus au cours des expériences effectuées en vue de l'amélioration de la qualité. A partir de l'azotate de calcium, produit très hygroscopique, on peut obtenir par calcination au sulphate de potassium un produit N-k complètement non-hygroscopique dans lequel le potassium se trouve sous forme d'azotate de potassium, pouvant être utilisé comme tel ou mélangé avec de l'urée ou des phosphates d'ammonium.
Le produit perlé que l'on obtient est un engrais NK ou NPK, riche en substances nutritives, complètement non-hygroscopyque, ce qui fait que l'azotate de calcium soit utilisable en agriculture. On obtient ainsi les types d'engrais suivants: N: P: K = 19,7:0: 19,7 et 12,2: 24, O: 13,8.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 448
C.D. 661 635

D. Marcus et H. Ozarchevici: **Considérations critiques sur les voies de transformation du catalyseur de reforming usé**

Les auteurs passent en revue les données fournies par la littérature au sujet du premier degré de valorisation du platine des catalyseurs de reforming usés. Parmi les différentes voies possibles, on a étudié au laboratoire celles qui peuvent être considérées plus convenables au point de vue technologique. Il ressort des résultats obtenus que les transformations les plus avantageuses sont celles basées sur la dissolution du support dans l'acide sulphurique et dans les alcalis.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 453
C.D. 665.644.4:66.097,13

B. David, Gh. Filip, V. Văcariu et S. Tătaru: **L'extraction de l'uranium au tri-N-butylphosphate**

L'article s'occupe du problème de la purification des concentrés d'uranium par extraction au TBF. Après avoir présenté une étude effectuée sur l'extraction de l'uranium des solutions azotiques, la concentration de l'uranium, de l'acide azotique et du TBF, les auteurs exposent les résultat obtenus par voie expérimentale, en ce qui concerne les solutions azotiques industrielles.
On étudie en même temps le comportement du TBF, produit indigène, en comparaison avec deux produits importés, couramment employés dans l'industrie de l'uranium et on fait ressortir les qualités du premier. Les résultats obtenus peuvent servir pour réaliser des flux technologiques de purification des concentrés d'uranium et démontrent la possibilité d'utiliser dans l'industrie de l'uranium, le TBF produit par le Combinat Chimique de Borzeşti.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 459
C.D. 669.822.66.062.68

L. Baraf **Un modèle pour l'hydrodynamique de l'agitation**

L'article présente un modèle simplifié qui permet d'expliquer la variation des composantes tangentielles de la vitesse dans la zone du bouchon central, ainsi que la variation de toutes les composantes de la vitesse, dans la zone située entre la base du bouchon central et le fond du vase, dans le cas des vases mélangeurs à fond plat. Le modèle présenté permet d'expliquer la modification de toute la répartition des vitesses dans le vase mélangeur, lors de l'immersion d'un corps étranger et lorsque le mélangeur est rapproché du fond du vase.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 8, p. 468
C.D. 542.63:532.5

N. Bodor

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS IRODA

EFECTE LA DISTANȚĂ ÎN SERIA COMBINAȚIILOR STEROIDICE

Una dintre problemele de bază ale chimiei organice este relația dintre structura moleculelor și proprietățile fizice și chimice (reactivitatea) ale acestora. Avînd în vedere că schimbările acestor proprietăți provocate de schimbările structurale (introducerea unor substituenți) nu se pot calcula „a priori", pe baza mecanicii cuantice, trebuiau introduși o serie de parametrii empirici pentru evaluarea efectelor substituenților asupra centrului de reacție. Astfel, s-au stabilit o serie de relații empirice (care pe urmă au fost fundamentate teoretic — pe baza regulii variației liniare a energiei libere), începînd cu cunoscuta ecuație a lui Hammett [1], ecuațiile lui Taft [2] etc. (cu aceste relații și aplicațiile lor se ocupă o serie de lucrări cuprinzătoare [3—10]. Cu ajutorul acestor ecuații, efectul substituenților asupra reactivității, respectiv asupra proprietăților fizice, se exprimă ca produsul dintre doi factori, unul care caracterizează substituentul (constanta de substituent σ) și altul caracteristic seriei de reacție respective (ρ), a cărui valoare depinde de felul reacției, centrului de reacție, de susceptibilitatea reacției față de schimbările densității electronice pe centrul de reacție și de condiții de reacție:

$$\log (x/x_0) = \rho \cdot \sigma,$$

unde:

x_0 este constanta de viteză de reacție sau proprietățile fizice ale substanței de bază (nesubstituită);

x — constanta de viteză de reacție sau proprietățile fizice ale substanței substituite.

Deși aceste ecuații au fost fundamentate teoretic, constantele ρ și σ sînt valori empirice, care nu pot fi calculate teoretic, în mod exact. Datorită acestui fapt se folosesc o serie de constante pentru fiecare substituent, în funcție de felul moleculei și al reacției (astfel se folosesc: σ-valoarea obișnuită a constantei Hammett; σ^+ — în cazul conjugării directe dintre substituent și centrul de reacție, la reacții electrofile; σ^- — conjugarea directă la reacții nucleofile; σ^* — *o*-fenilderivați și combinații alifatice; σ' — la biciclooctan derivați 4-substituiți; σ^n — valorile „normale" de van Bekkum, Verkade, Wepster; σ^0 — constantele Taft lipsite de conjugare directă; σ_I — partea corespunzătoare efectului inductiv; σ_C (σ_R) — partea corespunzătoare efectului de conjugare).

În scopul fundamentării teoretice a efectelor complexe ale substituenților și clarificării naturii lor, s-a încercat separarea acestor efecte în părți caracteristice, corespunzătoare efectelor inductive, mezomere etc. (Roberts, Moreland [11], Taft [2], Exner [12] și alții [13, 16—20], folosind diferite metode, determinînd părțile corespunzătoare efectului inductiv, de conjugare etc. Pe de altă parte, în scopul calculării unor constante necunoscute, s-au stabilit relații empirice, folosind valorile constantelor de substituent cunoscute [19, 20].

Aceste constante empirice, precum și cele calculate de Jaffé [21] (pe baza calculelor *MO*, presupunînd că în sisteme aromatice substituenții exercită efecte numai prin polarizarea sistemului de electroni π — o presupunere aproximativă) au însă o aplicabilitate restrînsă, deoarece nu pot fi folosite în mai multe sisteme (la derivații naftalinei, steroizilor etc.). După cum a accentuat și Dewar [22], aceasta implică o reevaluare a efectelor substituenților, deoarece separarea efectelor substituenților în doi termeni — partea corespunzătoare efectului inductiv și cea corespunzătoare efectului de conjugare — este prea simplistă.

Teoretic, un substituent poate influența un centru de reacție aflat la distanță (excluzînd astfel efectele sterice), prin cinci procese distincte:

1. Cîmpul electric al legăturii substituent-substrat poate să influențeze centrul de reacție prin spațiu (efect de cîmp).
2. Efect inductiv primar, transmis prin polarizarea succesivă a legăturilor σ (efect σ — inductiv).
3. Sarcina electrică provocată de substituent pe atomul de carbon de care este legat poate să polarizeze sistemul π — electronic (efect inductoelectromer sau efect π — inductiv). Sarcinile rezultate pot influența centrul de reacție fie prin efect de cîmp, fie printr-o polarizare secundară a legăturilor σ.
4. Sistemul π — electronic poate fi polarizat prin conjugare cu substituent (efect mezomer).
5. Conjugarea directă dintre substituent și centrul de reacție, prin sistemul conjugat (efect electromer).

Toate aceste efecte au fost demonstrate experimental.

O constatare foarte importantă însă, este că, în cazul efectelor complexe, contribuția relativă a efectelor nu se poate calcula și prevedea teoretic, fiind o funcție a mai multor factori (natura sistemului studiat, distanța dintre substituent și centrul de reacție, solvatarea etc.). Astfel, raportul dintre contribuția efectelor mezomere, inductomere și electromere — în

cazul combinațiilor aromatice —, sau raportul efectelor σ — inductive și de cîmp — în cazul combinațiilor saturate — nu se poate evalua exact, pe bază de calcule.

Se pare însă că, în timp ce efectele mezomere, electromere și inductomere sînt teoretic bine fundamentate și calculate chiar cu ajutorul metodelor de calcule *MO*, iar pentru efectul σ — inductiv s-a dovedit experimental că acesta scade cu un factor relativ constant ($\xi = 0{,}3$—$0{,}5$) pe fiecare legătură σ carbon-carbon, constanta inductivă fiind exprimată $\sigma_{(I)_{ij}} = \sigma_I . \xi^n$ (unde n este numărul legăturilor carbon-carbon dintre atomii i și j), efectul de cîmp a fost neglijat în majoritatea cazurilor într-un mod nejustificat. Astfel, efectul observat în afara efectelor mezomere și inductomere a fost explicat ca fiind efect σ — inductiv. Această concepție se datorește faptului că în relativ puține cazuri s-a efectuat separarea efectelor complexe în mod clar (chiar în cazurile în care s-a introdus gruparea $-CH_2-$ [2, d, e; 12, b; 13, 14, 16] sau $-NH-$ [15] între substituent și inelul benzenic; în scopul excluderii efectelor mezomere și electromere, constantele „inductive" determinate conținînd și partea π — inductivă (inductomeră), precum și faptului că efectul de cîmp (conform teoriei Westheimer-Kirkwood) este considerat că scade invers proporțional cu pătratul distanței, iar sarcina provocată de substituenți în general se consideră ca fiind localizată în mijlocul legăturii substituent-substrat. Pe baza argumentelor aduse de D e w a r [22, a], această aproximație privind efectul de cîmp este inexactă. O aproximație mult mai bună este aceea care consideră sarcina localizată pe atomul de carbon legat de substituent, iar micșorarea efectelor ca invers proporțională cu distanța r' (și nu cu r^2). Avînd în vedere cele menționate precum și faptul că foarte multe rezultate indică că efectul σ — inductiv clasic este neglijabil după două legături carbon-carbon, pentru calcularea efectelor la distanță ni s-a părut că cea mai bună este expresia dată de D e w a r [22 a], care dă constantele de substituent ale substituenților găsiți la distanță de centrul de reacție, cu următoarea ecuație generală:

$$\sigma_{ij} = F/r_{ij} + M.q_{ij}$$

sau:

$$\sigma_{ij} = F'/r_{ij} - M.'\pi_{ij},$$

unde r_{ij} este distanța dintre atomii de carbon i (de care este legat substituentul) și j (centrul de reacție) — exprimată în Å (sau în majoritatea cazurilor este mai avantajoasă exprimarea ei în număr de legături carbon-carbon din benzen); F (respectiv F') — constanta de cîmp; M (respectiv M') — constanta care reprezintă efectele mezomere și inductomere; q_{ij} — sarcina formală produsă în j de substituent; π_{ij} — polarizabilitățile atom-atom (calculate cu ajutorul calculelor *MO*). Constantele F (F') și M (M'), fiind caracteristicile grupărilor (subtituenților), au fost calculate și tabelate de D e w a r [22 a]. Unele dintre acestea sînt redate în tabela 1.

D e w a r, folosind această formulă, a obținut rezultate care sînt în concordanță cu efectele observate experimental, într-o serie de sisteme conjugate (naftaline, benzen-derivați, chiar și la recalcularea

Tabela 1

VALORILE F, M, F' ȘI M' ALE UNOR SUBSTITUENȚI [22a]

Nr. crt.	Substituent	F	M	F'	M'
1	$-CH_3$	—0,12	—0,77	—0,14	—1,00
2	$-C_2H_5$	—0,12	—0,64	—0,13	—0,83
3	$-C_6H_5$	+0,10	—0,42	—0,11	—0,55
4	$-CN$	0,97	1,23	1,00	1,60
5	$-COCH_3$	0,65	1,24	0,68	1,62
6	$-COOH$	0,64	0,91	0,66	1,19
7	$-COO^-$	—0,17	0,60	—0,15	0,78
8	$-NH_2$	—0,28	—3,64	—0,38	—4,75
9	$-NO_2$	1,23	1,14	1,26	1,48
10	$-OCH_3$	0,20	—2,58	0,13	—3,36
11	$-OC_2H_5$	0,17	—2,28	0,11	—2,97
12	$-OC_6H_5$	0,44	—3,78	0,34	—4,92
13	$-OH$	0,21	—3,36	0,12	—4,38
14	$-OCOCH_3$	0,68	—4,55	0,56	—5,93
15	$-SO_2CH_3$	1,04	1,40	1,08	1,83
16	$-F$	0,58	—1,61	0,56	—2,10
17	$-Cl$	0,65	—0,70	0,63	—0,91
18	$-Br$	0,68	—0,77	0,66	—1,00
19	$-I$	0,61	—0,84	0,59	—1,10
20	$-CF_3$	0,74	1,12	0,77	1,46

valorilor date de Roberts și Moreland [11], pentru seria acizilor biciclo-octan-carbonici).

Se poate observa că în formula dată lipsește partea referitoare la efectul σ-inductiv; astfel, s-a dovedit și presupunerea că efectul σ-inductiv clasic este neglijabil la distanțe mai mari de două legături.

Bineînțeles, deși rezultatele lui D e w a r sînt convingătoare, faptul că expresia a fost încercată pentru substanțele aromatice (unde contribuția efectelor mezomere și inductomere este hotărîtoare) implică studierea mai departe a efectului de cîmp, mai ales că într-o serie de lucrări recente efectele surprinzător de mari observate în unele sisteme saturate au fost explicate ca fiind efecte σ-inductive. Astfel, în cazul reacției:

$$CH_2{=}CH(CH_2)_{n-2}{-}X + CF_3COOH \rightarrow \begin{matrix} CH_3CH(CH_2)_{n-2}{-}X \\ | \\ OOCCF_3 \end{matrix}$$

(unde $n = 5$—11), studiată de P e t e r s o n și colaboratorii [23], s-a găsit o atenuare mult mai mică a efectului substituentului $-X$ (0,65—0,66 pentru o legătură C—C, în loc de 0,3—0,5), considerînd că substituenții exercită efecte σ-inductive clasice, prin polarizarea succesivă a legăturilor σ. Se pare că aceasta rezultă din faptul că, datorită rotației libere a lanțului lung alchilic, distanța reală dintre substituent și centrul de reacție este mai mică (distanța directă), iar exprimarea distanței printr-un număr de legături C — C a dus la aprecierea ireală a efectelor.

Efecte surprinzător de mari au fost observate și în unele reacții din seria steroidelor substituite (unde sistemul saturat este rigid). Astfel, s-au semnalat diferențe apreciabile în raportul 4,5 α- și β-epoxizilor [24], care se formează în cazul epoxidării în mediu alcalin a legăturii duble $\Delta^{4,5}$ în funcție de substituenții grefați în poziția C-17, sau în efectul grupării 4,5-epoxidice asupra vitezei de hidroliză a 17-acetatului testosteronei [25]. La fel s-au semnalat efecte surprinzător de mari în cazul reacției de

adiție de brom la legătura dublă $\Delta^{5,6}$ în funcție de substituenții de la C-3 și C-17 [26, 27]. Se menționează faptul că Peterson a recalculat aceste efecte observate, considerîndu-le ca efecte σ-inductive clasice, luînd în considerare toate posibilitățile de transmitere prin scheletul steranic [28]. În acest caz, el folosește cu succes constante inductive σ_I cu valori normale. În schimb, într-o lucrare mai recentă [29] se afirmă că efectele substituenților de la C-19 asupra hidrolizei a 3 β — tosilaților din seria colestanului sînt mult mai mari decît cele presupuse pe baza efectelor inductive.

Din cele menționate rezultă că problema centrală o constituie faptul că un substituent polar situat la distanță de centrul de reacție într-un sistem saturat își exercită efectul prin lanțul atomilor de carbon sau prin spațiu.

În scopul studierii efectelor la distanță, excluzînd efectele mezomere și cele π-inductive, pentru a evalua natura efectelor observate în sisteme saturate, autorul a studiat două reacții care au loc în seria combinațiilor steroidice, în care substituenții și centrul de reacție sînt la o distanță destul de mare ca să se poată exclude și efectele sterice.

Prima reacție studiată a fost aceea dintre 4-clor-androstan derivați 17-substituiți [30] și metoxid de sodiu, (care se folosește pentru prepararea 4-metoxi-derivaților [31]:

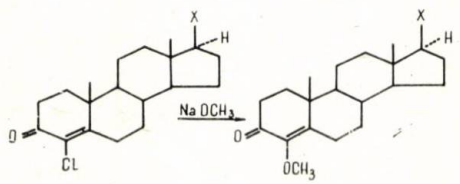


Fig. 1. Reacția dintre 4-clor-Δ^4-3-cetosteroizi-17-β-substituiți și metoxid de sodiu.

unde $X =$: —OH; —$COCH_3$; —ONO_2; = O;

Rezultatele studiului cinetic arată unele anomalii în comparație cu constantele inductive σ_I (tabela 2).

Tabela 2

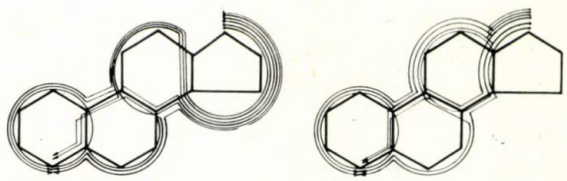
REZULTATELE DETERMINĂRILOR CINETICE
(la 29,8° în metanol abs.)

Nr. subst.	X	$k \cdot 10^3$ l/moli. s.	Δk %*	σ_I^{32}	F^{22}
I	—OH	2,59	1,5	0,27—0,31	0,21
II	—$COCH_3$	2,91	1,4	0,34	0,65
III	=O	2,75	1,9	—	—
IV	—ONO_2	3,14	3,0	—	—

* Eroarea medie pătratică.

După cum reiese din această tabelă, diferența dintre efectele grupării —OH și —$COCH_3$ este prea mare ca ea să se poată explica cu ajutorul diferențelor mici între valorile σ_I. De asemenea, efectul mai scăzut al cetonei de la C-17 față de cea de la C-20 este în contradicție cu interpretarea clasică a efectelor inductive. Însă, faptul că există o diferență semnificativă între valorile constantelor de cîmp (F) date de D e w a r [22] sugerează ideea că, în cazul reacțiilor din seria steroidelor, substituenții îndepărtați exercită efecte în așa fel, încît legătura polară substituent-substrat influențează centrul de reacție prin spațiu. În scopul dovedirii acestei presupuneri, autorul a calculat factorii de diminuare a efectelor cu ajutorul ambelor teorii (transmiterea efectelor prin lanț — efect inductiv; respectiv prin spațiu — efect de cîmp), în felul următor:

1. Transmiterea efectelor inductive a fost calculată conform teoriei lui P e t e r s o n [28], între pozițiile C-4 (centrul de reacție) și C-17 (substituent):



(*a*) (*b*)

Fig. 2. Transmiterea efectelor inductive dintre pozițiile C-4 și C-17 după teoria lui Peterson.

(*a*) și (*b*) fiind posibilitățile diferite de transmitere. Factorul de diminuare:

$$\varepsilon_{4-17} = 3\cdot(0{,}51)^7 + 2\cdot(0{,}51)^8 + 3.(0{,}51)^9 + 2\cdot(0{,}51)^{10} + 2\cdot(0{,}51)^{12}$$

$$\varepsilon_{4-17} = 0{,}046$$

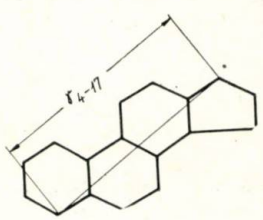
și:

$$\sigma_{(I)\,4-17} = \sigma_I \cdot 0{,}046$$

(considerînd că efectul inductiv scade cu factorul constant de 0,51 pe fiecare legătură σ C — C).

2. Transmiterea efectelor de cîmp după metoda lui D e w a r [22], între pozițiile C-4 și C-17:

Fig. 3. Distanța directă dintre pozițiile C-4 și C-17.



Luînd în considerare și faptul că, în seria studiată, legătura C-4,5 este mai scurtă (legătură dublă), precum și torsiunea ciclului *D* și conformația normală, rigidă, a întregului sistem, se obține:

$r_{4-17} = 7{,}74$ Å (5,56 lungimi de legătură C — C din benzen, unitate de măsură folosită de D e w a r),

iar constantele de substituent:

$$\sigma_F = F/r_{ij} \quad , \quad \text{unde} \quad r_{ij} = r_{4-17} = 5{,}56.$$

În mod asemănător s-au calculat factorii de diminuare a efectelor și dintre alte perechi de atomi, rezultatele fiind redate în tabela 3.

Tabela 3

COMPARAREA EFECTELOR INDUCTIVE ȘI DE CÎMP

Nr. crt.	Atomi în scheletul steroidic		ε_{i-j}	r_{i-j} unități C—C benzen	σ_{OH}		σ_F/σ_I
	i	j			σ_I	σ_F	
1	C-4	C-17	0,0460	5,56	0,014	0,038	2,7
2	C-5	C-17	0,0816	4,8	0,025	0,039	1,6
3	C-3	C-17	0,0326	6,3	0,010	0,033	3,3
4	C-3	C-6	0,1876	3,0	0,058	0,070	1,2
5	C-3	C-10	0,2750	1,95	0,085	0,108	1,3
6	C-3	C-13	0,0543	4,75	0,017	0,044	2,6
7	C-3	C-19	0,1415	2,29	0,044	0,092	2,1

Se vede că raportul σ_F/σ_I variază între limite destul de mari (1,2—3,3), ceea ce indică că nu este vorba de o simplă diferență cantitativă dintre cele două teorii.

Cu ajutorul factorilor de diminuare calculați și folosind constantele de viteză măsurate, se calculează constantele de reacție din ecuația lui Taft [2a]:

$$\log(k/k_0) = \rho^* \cdot \sigma^*$$

$$\rho_I = \frac{\log (k_2/k_1)}{\sigma_{(I)2} - \sigma_{(I)1}} \quad \text{și} \quad \rho_F = \frac{\log (k_2/k_1)}{\sigma_{(F)2} - \sigma_{(F)1}}$$

$$\rho_I = 12{,}3 \qquad \rho_F = 0{,}65$$

Constanta de reacție obținută pe baza presupunerii efectelor inductive are o valoare nerațional de mare (12,3) (în comparație cu cele obișnuite); în schimb constanta de reacție „de cîmp" are o valoare normală (0,65), ceea ce dovedește presupunerea referitoare la existența efectelor de cîmp.

Cu ajutorul acestor constante de reacție s-au putut calcula constantele σ_I și F pentru grupările polare =O și —ONO_2 (care nu sînt date în literatură), în felul următor:

$$\sigma_X = \frac{\log (k_2/k_1)}{\rho_X}$$

iar:

$X = I$ sau F

$\sigma_I = \sigma_X/0{,}046$; $F = \sigma_X \cdot 5{,}56$;

unde k_2 și k_1 sînt constantele de viteză obținute pentru progesterona, respectiv pentru substanțele (III) și (IV).

Astfel, s-au obținut următoarele valori:

X	σ_I	F
=O	0,32	0,51
—ONO_2	0,41	0,96

Aceste valori au fost verificate în cadrul reacției a doua studiate [33], în epoxidarea în mediu alcalin a legăturii duble C-4,5 în seria:

X = —H; —OH; —$OCOCH_3$; —$OCOCH_2CH_3$; —ONO_2; —$COCH_3$; =O;

Y = —H; —CH_3;—OH; —$OCOCH_3$

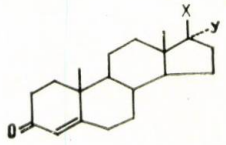


Fig. 4. Formula generală a substanțelor studiate (epoxidarea legăturii duble C-4,5 steroidice).

Datele cinetice obținute (mecanismul reacției, precum și cinetica fazei determinante de viteză pseudomonomoleculară au fost dovedite [33] și sînt redate în tabela 4.

Tabela 4

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CINETICE (in metanol)

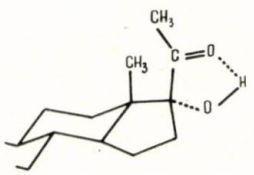
Nr. crt.	Nr. combin.	$-X$	$-Y$	$k \cdot 10^2$ l/mol. · s	$\Delta k\%$ *	T°C $\Delta H^{\neq}$ $\Delta S^{\neq}$ kcal/mol u. e.
1	I	H	H	1,23	2,1	20,0
2	II	OH	H	0,92	1,1	10,0 12,1 —24,6
3				1,49	1,2	15,0
4				1,96	0,9	20,0
5				3,01	1,3	25,0
6	III	$OCOCH_3$	H	1,68	1,2	20,0
7	IV	$OCOCH_2CH_3$	H	1,53	0,9	20,0
8	V	ONO_2	H	2,20	0,2	20,0
9	VI	$COCH_3$	H	0,95	1,8	10,0 12,1 —24,6
10				1,43	0,8	15,0
11				1,98	1,0	20,0
12				3,00	1,9	25,0
13	VII	=O		1,43	0,7	20,0
14	VIII	OH	CH_3	1,83	1,4	20,0
15	IX	$COCH_3$	OH	1,58	1,0	20,0
16	X	$COCH_3$	$OCOCH_3$	1,71	0,5	20,0
17	XI**	$COCH_3$	$OCOCH_3$	0,67	1,2	15,0 12,6 —24,7
18				0,99	1,8	20,0
19				1,46	1,1	25,0

* Eroarea medie pătratică.
** 6-α-metil.

Introducerea unor substituenți în poziția C-17 care conțin atom(i) de oxigen accelerează în mod evident epoxidarea legăturii duble C-4,5, fapt care este în concordanță cu mecanismul reacției [33]. Efectele observate și în acest caz sînt mai mari decît cele așteptate conform teoriei clasice a efectelor inductive (polarizarea succesivă a legăturilor σ). Astfel, în mod analog cu prima reacție, gruparea 20-cetonică din progesteronă (VI) are un efect mai mare decît cetona de la C-17 [androstendiona (VII)], această observație fiind în contradicție cu teoria clasică a efectelor inductive. În seria esterilor testosteronei s-a obținut următoarea ordine a efectelor: $ONO_2 > OH > OCOCH_3 > OCOCH_2CH_3$. Inversarea ordinii efectelor grupărilor OH și acetoxi (față de constantele inductive și față de constantele de cîmp corespunzătoare) sugerează o diferență la solvatare a moleculelor corespunzătoare. Solvatarea afectează mai puternic cîmpul electric al dipolilor decît polarizarea succesivă a legăturilor σ intercalate și deci și ordinea obținută indică mai mult prezența efectelor de cîmp.

O excepție ar fi cazul 17-α-hidroxiprogesteronei (IX), unde se observă o micșorare esențială a vitezei de reacție [în comparație cu cea a progesteronei (VI)]. Acest rezultat se poate explica însă printr-o legătură de hidrogen intramoleculară (presupusă deja și pe baza datelor spectrale în IR [34], care dispare în urma acetilării oxidrilului de la C-17 (X), cînd s-a putut constata o creștere a vitezei de reacție.

Fig. 5. Legătura de hidrogen intramoleculară în 17-α-hidroxiprogesteronă.



Constanta de viteză mică, obținută la epoxidarea 6-α-metil-17-α-acetoxiprogesteronei (XI), este rezultatul influenței grupării metilice apropiate. Avînd în vedere poziția ecuatorială a acestei grupări, acest efect este mai mult de natură polară decît sterică, ceea ce confirmă și valorile de entalpie și entropie de activare obținute ($\Delta H^{\neq} = 12,6$ kcal/moli; $\Delta S^{\neq} = -24,7$ cal/grad. moli, u.e.) față de valorile corespunzătoare ale reacției progesteronei ($\Delta H^{\neq} = 12,1$ kcal l/moli; $\Delta S^{\neq} = -24,6$ u.e.). Efectul grupării metilice se poate decela și în cazul 17-α-metiltestosteronei (VIII).

O explicație satisfăcătoare a efectelor observate se poate obține numai dacă se presupune că legătura polară substituent-substrat influențează centrul de reacție prin spațiu (cîmp). În acest scop s-au corelat constantele de viteză experimentale cu constantele σ_I și σ_F corespunzătoare. Valorile respective sînt redate în tabela 5. (Constantele σ_{5-17} au fost calculate cu ajutorul factorilor de atenuare dați în tabela 3, prin expresiile:

$$\sigma_{I(5-17)} = \sigma_I \cdot 0,0816 \quad (\xi_{5-17} = 0,0816)$$

$$\sigma_{F(5-17)} = F/4,8 \quad (r_{5-17} = 4,8 \text{ lungimi leg. benz.})$$

Tabela 5

COMPARAREA EFECTELOR INDUCTIVE ȘI DE CÎMP

Nr. crt.	X (substituent *) C—17 ß)	σ_{5-17}		log k
		σ_I	σ_F	
1	H	0,000	0,000	—1,910
2	=O	0,0261	0,106	—1,845
3	$OCOCH_3$	0,0357	0,141	—1,775
4	$COCH_3$	0,0278	0,135	—1,703
5	ONO_2	0,0334	0,200	—1,657

* Y = H

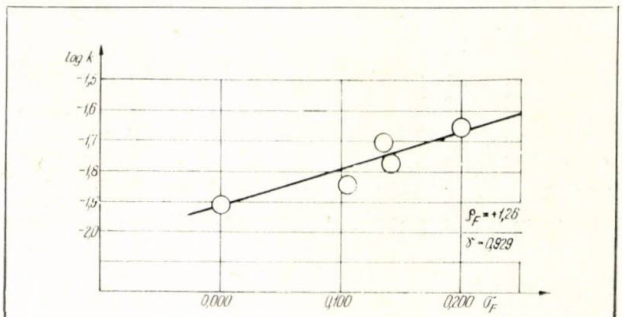


Fig. 6. Aplicarea ecuației Taft (folosind constantele σ_F) pentru epoxidarea Δ^4-3-oxosteroizilor C-17 substituiți.

În scopul verificării aplicabilității ecuației Taft, coeficienții de corelație $(r)^3$ au fost calculați în ambele cazuri. Valoarea „normală" a constantei de reacție ($\rho_F = +1,26$) și corelația satisfăcătoare obținută ($r = 0,929$) în cazul constantelor de cîmp, față de valorile necorespunzătoare respective ($\rho_I = +5,53 \pm \pm 2,0$; $r = 0,785$) obținute cu constantele σ_I, dovedesc presupunerea referitoare la prezența efectelor de cîmp în cazul reacțiilor studiate.

Concluzii

Pe baza datelor din literatură, precum și pe baza rezultatelor obținute la studiul cinetic al unor reacții din seria sistemelor saturate policondensate (steroide), se poate observa că efectul σ-inductiv clasic (polarizarea succesivă a legăturilor C — C) este neglijabil la distanțe mai mari ca două legături C — C. Substituenții situați la distanțe mari de centrul de reacție exercită efectul prin spațiu (efect de cîmp), în concordanță cu teoria lui D e w a r. Importanța acestei teorii arată și unele cercetări foarte recente [35]. Totuși, se consideră că rezultatele empirice și semiempirice obținute pînă în prezent vor mai trebui completate și cu alte aspecte ale efectelor substituenților.

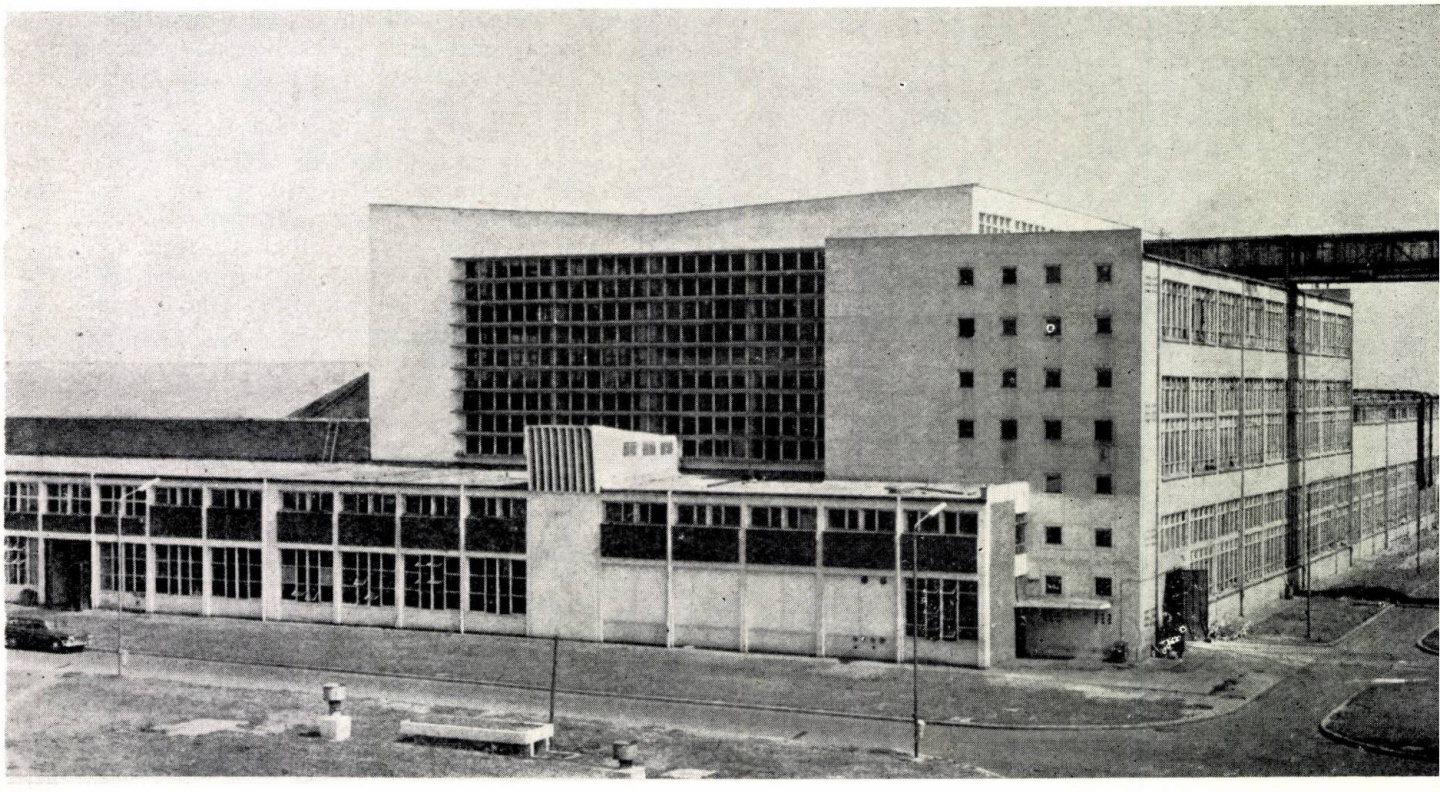
Bibliografie

1. *a.* H a m m e t t, L. P. Physical Organic Chemistry, Inc. New York, N.Y. Mc Graw-Hill Book Co., 1940.
   b. H a m m e t t, L. P. În: Chem. Rev., **17**, 1935, p. 125.
   c. H a m m e t t, L. P. În: J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 96.
2. *a* T a f t, R. W. jr. În: M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, London, 1956, cap. 13.
   b. T a f t, R. W. jr. În: J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 1045.
   c. T a f t, R. W. jr. și L e w i s, L. C. În: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2436.
   d. T a f t, R. W. jr. și L e w i s, L. C. În: J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5343.
   e. T a f t, R. W. jr., E h r e n s o n, S., L e w i s, L. C. și G l i c k, R. E. În: J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5352.
   f. T a f t, R. W. jr. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1805.
3. J a f f é, H. H. În: Rev. Chem., **53**, 1953, p. 191.

4. Bokkum, H. Van, Verkade, P. E. Wepster, B. M. În: Rev. Trav. Chim., 78, 1959, p. 815.
5. Palm, V. A. În: Usp. Him., 30, 1961, p. 1 069.
6. Stock, L. M., Brown, H. C. şi Gold, V. Advances in Physical Organic Chemistry, London and New York, Academic Press, 1963, cap. 2.
7. Wells, P. R. În: Chem. Rev., 63, 1953, p. 171.
8. Heine, J. Physical Organic Chemisty, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1962, p. 81—103.
9. Bodor, N. Disertaţie, Univ. „Babeş-Bolyai" Cluj, 165.
10. Pârcaşiu, D. În: Studii şi cercetări chim., Acad. Republicii Socialiste România 14, 1966, p. 37.
11. Roberts, J. D. şi Moreland, W. T. În: J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 2 167.
12. *a*. Exner, O. Horak, M. şi Pliva, J. În: Chem. and Ind. 1958, p. 174.
b. Exner, O. şi Jonas, J. În: Coll. Czech. Chem. Com., **27,** 1962, p. 2 296.
13. Bodor, N. şi Kövendi, A. În: Rev. Roumaine Chim., **11,** 1966, p. 413.
14. Norman, R. O. C., Radda, G. K., Drimba Combe, D. A., Ralph, P. D. şi Smith, E. M. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 3 247
15. Fischer, A., Rapper, D. A. R. şi Vaughan, J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 4 060.
16. Blackwell, L. F., Fischer, A., Miller, I. S., Topsom, R. D. şi Vaughan, J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 3 588.
17. *a*. Wepster, B. M. În: Rec. Trav. Chim., **76,** 1957, p. 335, *b. idem,* **76,** 1957, p. 357.
18. Taft, R. W. jr. şi Evans, H. D. În: J. Chem. Phys., **27,** 1957, p. 1 427.
19. Hine, J. În: J. Amer. Chem. Soc., **81,** 1959, p. 1 126.
20. Charton, M. În: J. Org. Chem., **28,** 1963, p. 3 121.
21. *a*. Jaffé, H. H. În: J. Chem. Phys., 20, 1932, p. 279.
b. Jaffré, H. H. În: Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4 261; 5 843.
idem, 77, 1955, p. 274.
22. *a*. Dewar, M. J. S. şi Grisdale, P. J. În: J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 3 548.
b. Adcok W. şi Dewar, M. J. S. În: Amer. Chem. Soc., 89, 1967, p. 379.
c. Dewar M. J. şi S. Takeuchi, Yoshito În: J. Amer. chem. Soc., **89,** 1967, p. 390.
23. Peterson, P. E., Casey, Ch., Tao, E. V. P. şi Agtarap, A., În: J. Amer. Chem. Soc., **87,** 1965, p. 5 163.
24. Henbest, H. B., Nicholls, B., Jacuson, W. R., Wilson, N. A. L., Crosseley, W. C., Meyers, M. B. şi McElhinney, R. S. În: Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 1 366.
25. Bodor, N., Kircz, M. şi Rotaru, D. A II-a Ses. Naţ. Chim., Iaşi, 1964.
26. Schwarz, V. şi Hermanek, S. Tetrahedron Letters, 1962, p. 809.
27. Schwarz V. şi Hermanek, S. În: Chem. and Ind., 1960, p. 1 212.
28. Peterson, P. E. Tetrahedron Letters, 1963, p. 181.
29. Moriarty, R. M. şi D'Silva, T. D. J. Tetrahedron, **21,** 1965, p. 547.
30. Bodor, N. În: Rev. Roumaine Chim., **13,** 1968 (sub tipar).
31. Camerino, B., Patelli, B. şi Sciaky, R. Gazz. chim. Ital., **92,** 1962, p. 709.
32. Exner, O. Coll. Czech. Chem. Comm., **31,** 1966, p. 65.
33. Bodor, N. şi Mantsch, O. Rev. Roumaine Chim., **13,** 1968 (sub tipar).
34. Jones, R. N., Humphries, P., Herling, F. şi Dobriner, K. În: J. Amer. Chem. Soc., **74,** 1952, p. 2 820.
35. Novák, L., Sohár, P. şi Szántay, Cs. În: Acta Chim. Sci. Hung., **54,** 1967, p. 161.

△ △ △ △

Uzina Danubiana. Vedere generală.



D. Grigoriu şi M. Bogdan

Unele aspecte termodinamice ale procesului de extracţie lichidă, cu un amestec de doi solvenţi miscibili cu un singur solvent, folosit la separarea diferitelor serii omologe de hidrocarburi. III

În articolele anterioare [1, 2] s-au dedus şi prezentat o serie de expresii termodinamice aplicabile în procesele de extracţie cu doi solvenţi (nemiscibili sau parţial miscibili). Asemenea relaţii sînt valabile şi în cazul extracţiei cu un amestec de solvenţi sau cu un singur solvent.

În prezentul studiu, pe baza unor date publicate anterior [5, 6] privind variaţia selectivităţii cu diferitele variabile ale procesului de extracţie, se vor aplica ecuaţiile deduse în articolele precedente şi pentru aceste tipuri de sisteme.

A. EXTRACŢIA CU UN AMESTEC DE SOLVENŢI

În cazul acestor sisteme, ca solvent de bază s-au folosit sulfolanul, N-metilpirolidona şi dimetilsulfoxidul, iar drept cosolvent (adăugat pentru modificarea anumitor caracteristici), în toate cazurile, apa. Amestecul supus extracţiei a fost o fracţiune de benzină cu limitele de fierbere 65—154°C, care conţine ca hidrocarburi aromatice numai pe cele benzenice C_6—C_8. Acest conţinut a variat între 8 şi 80% gr. În continuare această benzină se consideră ca fiind alcătuită din doi componenţi reprezentativi, unul pentru seria parafinică şi celălalt pentru seria alchilbenzenică [3, 4].

1. Influenţa temperaturii

După cum s-a menţionat [1], relaţia care exprimă variaţia selectivităţii de grupă cu temperatura, în cazul unei variaţii liniare, este:

$$\log \frac{\beta_{T_2}}{\beta_{T_1}} = \frac{\Sigma \bar{H}}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad (1)$$

în care, $\Sigma \bar{H}$ este efectul caloric, în cal/g mol, şi exprimă diferenţa dintre căldurile parţial molare la transferul din soluţia de extract în cea de rafinat a componenţilor 1 şi 2.

În tabelele 1 şi 2 se prezintă datele experimentale rezultate la extracţia cu sulfolan (conţinut de apă 1%) şi cu dimetilsulfoxid (conţinut de apă 0,5%) a benzinei cu 8% gr. şi, respectiv, 8,5% gr. aromatice. Raţia de solvent a fost în toate cazurile de 3/1 (greutate) [5, 6].

Tabela 1

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU TEMPERATURA ÎN CAZUL EXTRACŢIEI CU SULFOLAN CU 1% APĂ

Temperatura, °C	Selectivitatea, ß	log ß
100	9,32	0,970
125	7,91	0,900
150	6,99	0,844

Tabela 2

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU TEMPERATURA ÎN CAZUL EXTRACŢIEI CU DIMETILSULFOXID CU 0,5% APĂ

Temperatura, °C	Selectivitatea, ß	log ß
25	14,1	1,150
50	11,7	1,068
75	9,4	0,973

Reprezentarea grafică a acestor date (fig. 1) arată că variaţia logaritmului selectivităţii cu inversul temperaturii absolute este liniară. Valorile $\Sigma \bar{H}$ calculate din ecuaţia 1 sînt următoarele:

Solventul	$\Sigma \bar{H}$ cal/g mol
Sulfolan cu 1% apă	1 800
Dimetilsulfoxid cu 0,5% apă	1 660

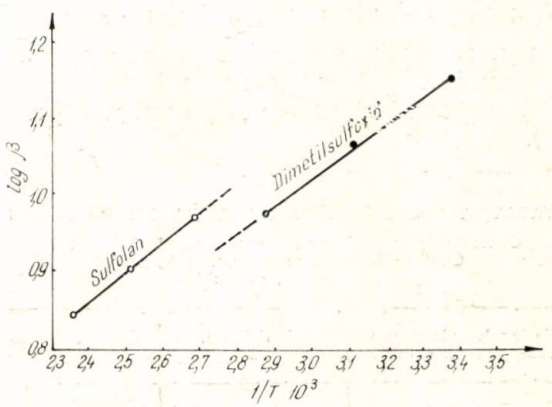


Fig. 1. Variaţia logaritmului selectivităţii cu inversul temperaturii absolute la extracţia cu sulfolan şi dimetilsulfoxid.

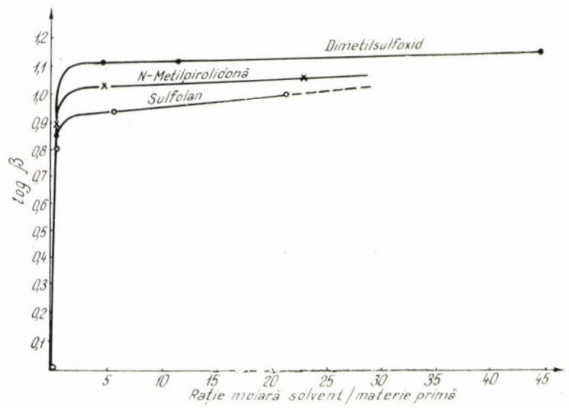


Fig. 2. Variaţia logaritmului selectivităţii cu raţia molară solvent/materie primă.

Aceste date arată că efectele termice care intervin la aceşti doi solvenţi sînt practic egale. Considerate la aceleaşi temperaturi, selectivităţile la sulfolan apar superioare acelora pentru dimetilsulfoxid (temperaturile folosite în condiţiile industriale duc însă la selectivităţi practic egale pentru cei doi solvenţi).

2. Influenţa raţiei de solvent

Rezultatele obţinute la extracţia cu sulfolan, N-metilpirolidonă şi dimetilsulfoxid sînt prezentate în tabelele 3,4 şi 5 respectiv, figura 2 [5, 6].

În aceste cazuri se constată că logaritmul selectivităţii creşte puternic la raţii foarte mici de solvent, iar la raţiile care intră în domeniul practicii industriale (peste 2/1 în greutate), el prezintă numai o uşoară variaţie, practic liniară.

Într-o lucrare anterioară [2] s-a dedus relaţia între log β şi raţia molară de solvent (R_s):

$$\log \frac{\beta_{(R_s+1)}}{\beta_{(R_s)}} = \frac{\Sigma \bar{h}_s}{2{,}3\,RT} + \Delta i_s, \qquad (2)$$

în care $\Sigma \bar{h}_s$ este incrementul caloric, în cal, pentru o diferenţă de raţie egală cu unitatea, la transferul componenţilor 1 şi 2 din soluţia de extract în aceea de rafinat.

Această relaţie poate fi aplicată şi pentru porţiunea liniară a curbelor din figura 2, iar pentru obţinerea unor rezultate aproximative pentru $\Sigma \bar{h}_s$ se poate considera $\Delta i_s = 0$ (din precedentele publicaţii [1, 2] se observă că Δi are în general valori relativ mici).

Tabela 3

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU RAŢIA DE SULFOLAN

Concentraţia aromaticelor în materia primă în % gr: 40
Conţinutul de apă în solvent, în % gr: 4
Temperatură, în °C: 100

Raţia de solvent în greutate (egală şi cu aceea molară)	Selectivitatea, ß	log ß
0,26/1	6,26	0,798
5,65/1	8,69	0,936
21,30/1	9,90	0,995

Tabela 4

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU RAŢIA DE N-METILPIROLIDONĂ

Concentraţia aromaticelor în materia primă, în % gr.: 32
Conţinutul de apă din solvent în % gr.: 10
Temperatura, în °C: 25

Raţia de solvent		Selectivitatea, ß	log ß
greutate	molar		
0,18/1	0,22/1	7,3	0,862
3,8 /1	4,60/1	10,5	1,022
19,0 /1	23,00/1	11,4	1,056

Tabela 5

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU RAŢIA DE DIMETILSULFOXID

Concentraţia de aromatice din materia primă în % gr.: 49,5
Conţinutul de apă din solvent în % gr.: 0,5
Temperatura, în °C: 25

Raţia de solvent		Selectivitatea, ß	log ß
greutate	molar		
0,3/1	0,45/1	7,0	0,845
3,15/1	4,75/1	12,9	1,110
7,7/1	11,55/1	13,1	1,116
29,7/1	44,50/1	14,1	1,150

Conform ecuaţiei 2 în care s-a neglijat termenul Δi_s, pentru incrementul caloric se calculează următoarele valori:

Solventul	$\Sigma \bar{h}_s$, cal, pentru diferenţa de raţie egală cu unitatea
Sulfolan	6,4
N-metilpirolidonă	2,5
Dimetilsulfoxid	1,4

Aceste valori arată că, la raţii industriale de solvent incrementul caloric are valori scăzute datorită influenţei slabe a raţiei de solvent asupra selectivităţii.

La raţii foarte mici de solvent (pînă la circa 0,3/1 în greutate) $\Sigma \bar{h}_s$ are valori foarte ridicate (4 000—5 000 cal), pentru ca în porţiunea cuprinsă între cele două ramuri ale curbei (raţie 0,3/1 — circa 2/1), $\Sigma \bar{h}_s$ să aibă valori intermediare, descrescînd rapid cu creşterea raţiei de solvent.

3. Influenţa raţiei de cosolvent

În datele experimentale de care ne folosim [5, 6] s-au utilizat ca solvenţi sulfolanul, N-metilpirolidona şi dimetilsulfoxidul (utilizînd în toate cazurile o raţie de 3/1 în greutate), iar drept cosolvent, apa. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelele 6, 7 şi 8 respectiv, în figura 3.

Tabela 6

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII LA EXTRACŢIA CU SULFOLAN

Concentraţia aromaticelor din benzină în % gr.: 9
Temperatura, în °C: 100

Conţinut de apă în solvent, % gr.	Raţia apă/materie primă		Selectivitatea, ß	log ß
	greutate	molar		
1*	0,03/1	0,195/1	9,32	0,970
4	0,12/1	0,780/1	9,90	0,995
7	0,21/1	1,365/1	11,10	1,045

* Conţinutul de aromatice din benzină: 8% gr.

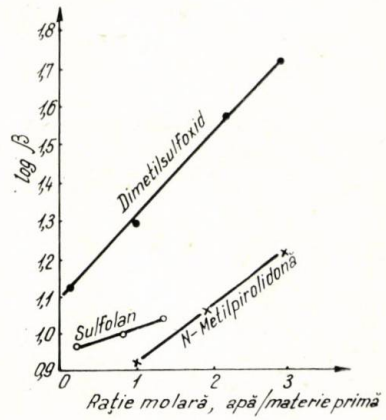


Fig. 3. Variaţia logaritmului selectivităţii cu raportul molar apă/materie primă.

Tabela 7

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII LA EXTRACŢIA CU N-METILPIROLIDONĂ

Concentraţia aromaticelor din benzină, în % gr.: 9,5
Temperatura, în °C: 25

Conţinut de apă în solvent, % gr.	Raţia de apă/materie primă		Selectivitatea, β	log β
	greutate	molar		
5	0,15/1	0,975/1	8,3	0,920
10	0,30/1	1,950/1	11,4	1,056
15	0,45/1	2,925/1	16,5	1,219

Tabela 8

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII LA EXTRACŢIA CU DIMETILSULFOXID

Concentraţia aromaticelor din benzina în % gr.: 8,5
Temperatură în °C: 25

Conţinut de apă în solvent, % gr.	Raţie apă/materie primă		Selectivitatea β	log. β
	greutate	molar		
0,5	0,015/1	0,0975/1	14,1	1,15
5	0,15/1	0,975/1	19,5	1,29
10	0,30/1	1,950/1	37,2	1,568
15	0,45/1	2,925/1	51,7	1,713

Deoarece variaţiile menţionate sînt practic liniare s-a calculat valoarea aproximativă a incrementului caloric pentru diferenţa de o unitate a raţiei de cosolvent, conform relaţiei de mai jos, după neglijarea mărimii Δi similar ca în cazul ecuaţiei 2.

$$\log \frac{\beta_{(R_c+1)}}{\beta_{(R_c)}} \simeq \frac{\Sigma \bar{h}_c}{2{,}3\ RT} \qquad (3)$$

În această relaţie, termenii au aceeaşi semnificaţie ca şi în ecuaţia (2), cu diferenţa că se referă la raţia molară de cosolvent (R_c).

Valorile obţinute pentru incrementele calorice sînt:

Solventul	$\Sigma \bar{h}_c$ cal, pentru diferenţa de raţie de cosolvent egală cu unitatea
Sulfolan	109
N-metilpirolidonă	208
Dimetilsulfoxid	268

Aceste valori scot în evidenţă faptul că apa (solvent foarte polar) produce un increment caloric sensibil mai mare decît heptanul (solvent nepolar) folosit ca solvent secundar la extracţia cu doi solvenţi parţial miscibili (increment caloric 9,9 cal, pentru diferenţa de raţie de solvent secundar egală cu unitatea [2]). Mărimea incrementului calculat este funcţie de solventul principal folosit.

4. Influenţa concentraţiei alchilbenzenilor din amestecul supus extracţiei

Datele din tabela 9 şi figura 4, obţinute la extracţia cu dimetilsulfoxid (cu 0,5% apă), la o raţie de 3/1 în greutate şi o temperatură de 25°C, arată că log β variază cu concentraţia molară a aromaticelor în materia primă (x) după o curbă, care în domeniul de concentraţii pînă la circa 50% este practic o linie dreaptă. Pentru această porţiune se poate aplica ecuaţia de mai jos [2], după neglijarea mărimii Δi ca şi în cazul ecuaţiei (2) şi (3):

$$\log \frac{\beta_{(x+1)}}{\beta_{(x)}} \simeq \frac{\Sigma \bar{h}_x}{2{,}3\ RT}, \qquad (4)$$

în care, $\Sigma \bar{h}_x$ este incrementul caloric provocat de creşterea cu o unitate a concentraţiei molare a aromaticelor în materia primă şi se calculează la o valoare de —1,4 cal.

La concentraţii peste 50% moli, valorile negative ale lui $\Sigma \bar{h}_x$ cresc continuu, tinzînd către o cifră limită de circa — 60 cal.

Tabela 9

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU CONCENTRAŢIA ALCHILBENZENILOR DIN AMESTECUL SUPUS EXTRACŢIEI

Raţia de solvent: 3/1
Temperatura în °C: 25
Solvent: Dimetilsulfoxid cu 0,5% gr. apă

Concentraţia aromaticelor în % gr.		Selectivitatea, β	log β
greutate	molar		
8,5	7,8	14,1	1,150
30,0	28,0	13,1	1,160
48,5	46,0	12,9	1,110
80,0	78,0	7,0	0,845

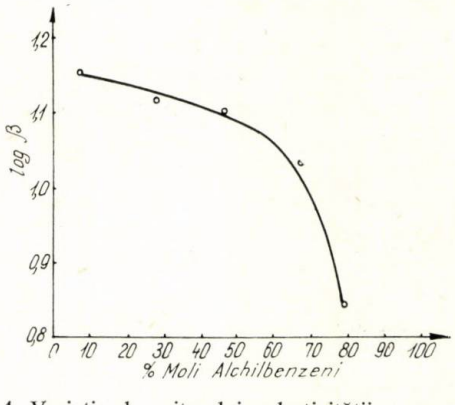


Fig. 4. Variaţia logaritmului selectivităţii cu concentraţia molară de alchilbenzeni în materia primă la extracţia cu dimetilsulfoxid.

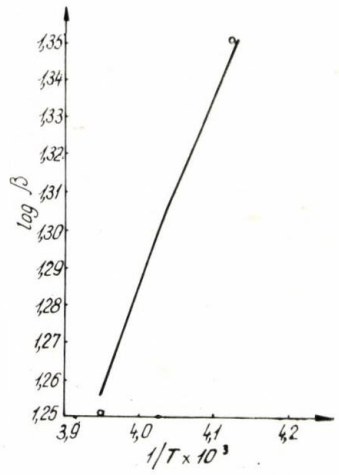


Fig. 5. Variaţia logaritmului selectivităţii separării hidrocarburilor aromatice de heptan cu inversul temperaturii absolute, la extracţia cu bioxid de sulf.

B. EXTRACŢIA CU UN SINGUR SOLVENT

Într-o lucrare anterioară [7] s-au prezentat datele de echilibru pentru sistemul cuaternar format din: metilnaftalină fracţiune de diizopropilbenzeni, bioxid de sulf şi heptan, în care s-a urmărit posibilitatea de separare a alchilnaftalinelor de alchilbenzeni, cu ceilalţi doi componenţi consideraţi ca solvent principal, respectiv secundar.

Acest sistem poate fi privit şi sub aspectul separării aromaticelor în totalitatea lor, de heptan, cu un singur solvent, bioxidul de sulf.

1. **Influenţa temperaturii**

Amestecul supus extracţiei a avut următoarea compoziţie:

	% gr.
heptan	66,6
α-metilnaftalină	16,7
diizopropilbenzeni	16,7
	100,0

Rezultatele obţinute la separarea heptanului de aromaticele totale, folosind o raţie de bioxid de sulf de 1,33/1 (greutate) sînt arătate în tabela 10.

Tabela 10

REZULTATE OBŢINUTE LA EXTRACŢIA CU BIOXID DE SULF

Temperatura, °C	Selectivitatea, ß	log ß
—20	17,8	1,250
—25	20,4	1,306
—30	22,5	1,351

Variaţia selectivităţii cu inversul temperaturii absolute fiind liniară (fig. 5), s-a calculat valoarea efectului termic $\Sigma \overline{H}$ conform ecuaţiei (1) şi s-a obţinut o valoare de 2 880 cal/g mol.

2. **Influenţa raţiei de solvent**

Pentru acest scop s-au folosit datele obţinute la — 25°C, utilizînd următorul amestec de hidrocarburi:

	% gr.
heptan	50
α metilnaftalină	25
diizopropilbenzeni	25

Rezultatele obţinute sînt arătate în tabela 11.

Tabela 11

VARIAŢIA SELECTIVITĂŢII CU RAŢIA DE BIOXID DE SULF

Raţia SO_2/materia primă		Selectivitatea, ß	log ß
greutate	molar		
1/1	1,9/1	7,9	0,900
2/1	3,8/1	12,4	1,090
3/1	5,7/1	18,6	1,270
4,5/1	8,55/1	24,4	1,385

În figura 6 s-a trasat variaţia menţionată sub forma unei linii drepte (erorile fiind de $\pm$ 6%) şi prin aplicarea ecuaţiei (2) s-a calculat pentru incrementul caloric o valoare de 83 cal, pentru diferenţa de raţie de o unitate.

★

În concluzie se vor sistematiza în tabela 12 diferitele efecte calorice în funcţie de tipul de extracţie folosit, de natura hidrocarburilor de separat şi de natura solvenţilor, stabilite în această lucrare şi în unele lucrări anterioare [1, 2].

Condiţiile exacte de extracţie pentru care sînt valabile cifrele din tabela 12 sînt arătate în textul publicaţiilor în care au fost deduse aceste valori.

Mărimile termodinamice calculate în prezenta publicaţie, ca şi în cele anterioare [1, 2], permit reducerea simţitoare a numărului datelor experimentale necesare pentru aflarea selectivităţilor pe întreg domeniul de heterogeneitate al sistemelor care interesează, iar relaţiile deduse pot servi totodată la evidenţierea eventualelor erori în datele experimentale.

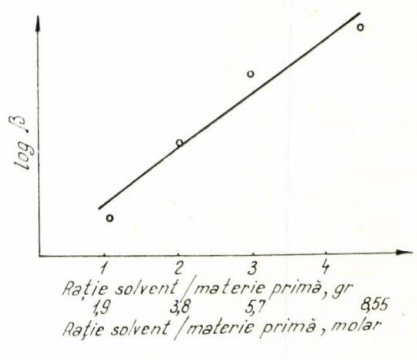


Fig. 6. Variaţia logaritmului selectivităţii cu raţia de bioxid de sulf la separarea hidrocarburilor aromatice de heptan.

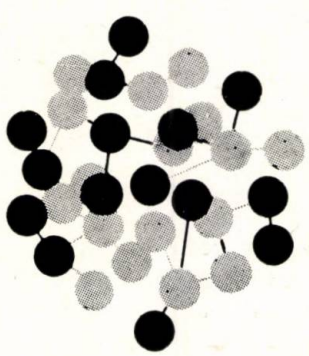
Tabela 12

Felul efectului termic în diferite condiţii de separare	Caracteristicile sistemelor studiate şi valorile efectelor termice calculate				
Hidrocarburile de separat	α mN* de DIPB**	Aromaticele C_6—C_8 de nearomaticele corespunzătoare			αmN* DIPB** de heptan
Tipul extracţiei	cu doi solvenţi parţial miscibili	cu amestec de doi solvenţi			cu un singur solvent
Solventul principal	SO_2	Sulfolan	N.M.P.	D.M.S.O.	SO_2
Solventul secundar sau cosolventul	heptan	—	apă	—	—
Efectul caloric datorat temperaturii $\Sigma \overline{H}$	660	1 800	—	1 660	2 880
Incrementul termic, datorat raţiei de solvent principal, $\Sigma\overline{h_s}$	17,3	6,4	2,5	1,4	83
Incrementul termic, datorat raţiei de solvent secundar, $\Sigma\overline{h_s}$, sau cosolvent $\Sigma\overline{h_c}$	9,9	109	208	268	—
Incrementul termic, datorat concentraţiei componentului mai solubil din materia primă, $\Sigma\overline{h_x}$	—2,3	—	—	—1,4	—
Incrementul termic, datorat numărului de atomi de carbon din catena alchil benzenilor, $\Sigma\overline{h}$	56,3	—	—	—	—
Incrementul termic, datorat numărului de atom de carbon din catena alchilnaftalinelor, $\Sigma\overline{h}$	—51,3	—	—	—	—

* α — metilnaftalină.
** Fracţiunea de diizopropilbenzeni.

Bibliografie

1. Bogdan. M. şi Grigoriu, D. În: Rev. Chimie, **19**, nr. 6, 1968, p. 311.
2. Bogdan, M. şi Grigoriu, D. În: Rev. Chim., **19**, nr. 7, 1968. p. 378.
3. Grigoriu, D. şi Precup, I. În: Petrol şi Gaze, **18**, nr. 8, 1967, p. 425.
4. Grigoriu, D. şi Precup, I. În: Oil and Gas in Romania, revistă prezentată la al VII-lea Congres Mondial al Petrolului, Mexico, 1967.
5. Grigoriu, D. şi Despa, St. În: Petrol şi Gaze, **18**, nr. 3, 1967, p. 134.
6. Grigoriu, D. şi Despa, St. În: Petrol şi Gaze, **19**, nr. 8, 1968.
7. Grigoriu, D. În: Rev. Chimie, **19**, nr. 2, 1968, p. 82.

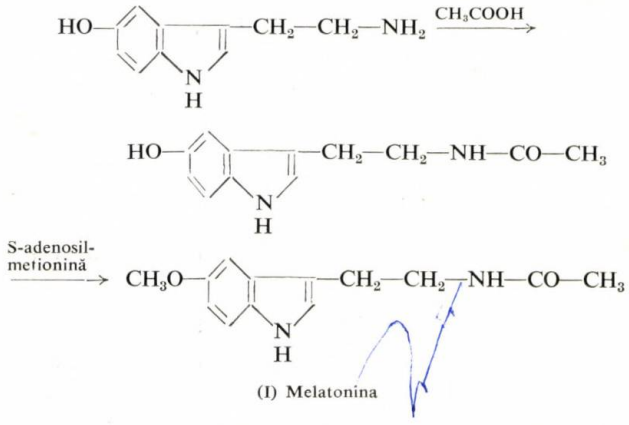


P. N. Ştefănescu

SINTEZE DE NOI COMPUŞI INDOLICI ANALOGI DE MELATONINĂ

Melatonina sau N-acetil-5-metoxitriptamina (I) este o substanţă care a fost obţinută din glanda pineală bovină [3, 4, 14] şi anume 0,1 mg de substanţă din circa 2 500 glande (100 g). Melatonina a mai fost identificată în nervii periferici ai omului, maimuţei, bovinelor şi este implicată în transmiterea impulsului nervos [2, 5, 6, 7].

M c I s a a c P a g e [9] a arătat că melatonina se formează în organism prin metilarea N-acetilserotoninei, ce apare ca produs de metabolism al serotoninei:



(I) Melatonina

Transferarea radicalului metil de la S-adenosilmetionină la N-acetilserotonină are loc sub acţiunea hidroxiindol-*o*-metiltransferazei.

O constatare, relativ recentă, a pus în evidenţă că melatonina exercită în organism o acţiune hormonală. Cunoscut fiind că formele acetilate reprezintă în organism stadii finale de neutralizare a diferitelor substanţe toxice, a apărut destul de surprinzător faptul că un derivat acetilat acţionează ca o substanţă activă.

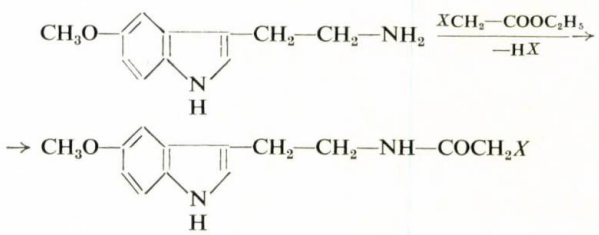
S-a observat însă, foarte curînd, că înainte de a-şi exercita acţiunea sa specifică, melatonina este dezacetilată în organism, chiar la locul unde ea îşi exercită acţiunea [8], luînd naştere 5-metoxitriptamina.

A fost propus să se studieze ce acţiune poate exercita un derivat de 5-metoxitriptamină în cazul în care, spre deosebire de melatonină, substituentul de la grupa aminică este înlocuit cu un alt acil, care solicită alte mecanisme enzimatice pentru deplasarea din structura compusului. În acest scop, la grupa aminică a 5-metoxi N-acetiltriptaminei s-a înlocuit radicalul acetil cu radicalii acili corespunzători acizilor monocloracetic, monobromacetic, monoiodacetic, dicloracetic şi tricloracetic; de asemenea şi cu radicalii unor acizi bibazici: malonic, succinic şi adipic.

a) *Acilarea 5-metoxitriptaminei cu acizi halogenacetici*

Acilarea 5-metoxitriptaminei se poate efectua utilizînd diverse metode, şi anume acelea care se folosesc în mod curent şi la acilarea compuşilor cu o grupare aminică liberă.

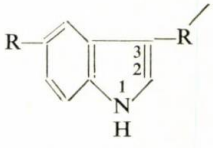
O metodă simplă constă în tratarea aminelor cu esterul metilic sau etilic al acidului cu care dorim să facem acilarea. Această metodă a fost folosită de autori în cazul 5-metoxitriptaminei cu bune rezultate, avînd loc următoarea reacţie:



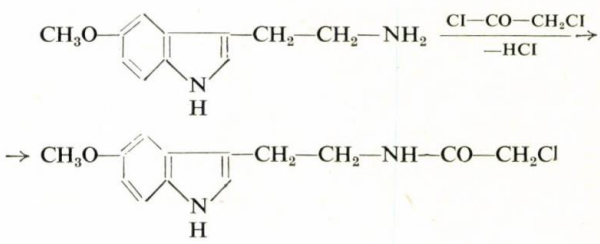
în care x = halogen.

S-a lucrat la temperatura de 120°C, obţinîndu-se produse deosebit de pure. În aceste condiţii se obţin compuşi substituiţi numai la grupa aminică; modificînd condiţiile de reacţie, se pot obţine derivaţi mono, di şi triacetilaţi.

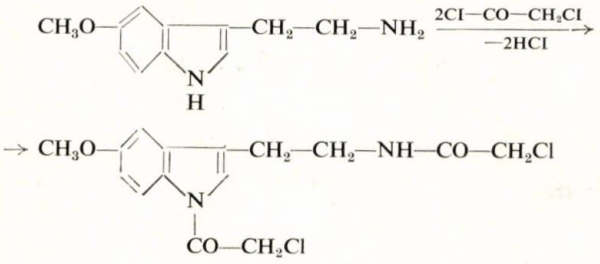
Triptamina şi toţi compuşii săi au o comportare asemănătoare indolului, în sensul că reactivitatea poziţiilor descreşte în ordinea inversă numerotării $3 > 2 > 1$.



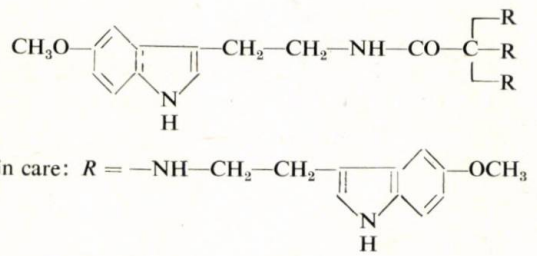
Dacă se tratează 5-metoxitriptamina cu clorură de monocloracetil, în cantităţi stoichiometrice şi la temperatura de 0—10°C, are loc acilarea la gruparea aminică:



Dacă se lucrează folosind raportul 1:2 la temperatura de 60—65°C, se observă că are loc atît acilarea la gruparea aminică, cît și la cea iminică, din nucleul indolic:



Încălzind peste 100°C, în prezența unui exces de amină, în cazul clorurii de halogen-acetil, se obțin compuși în care halogenul este înlocuit cu 5-metoxitriptamină. Lucrînd cu clorură de tricloracetil, s-a obținut următorul compus, sub formă de cristale albe, cu p.t. 121°C (recristalizat din etanol):



$C_{46}H_{52}O_5N_8$

calculat: N% 14,07

găsit: N% 14,20

M n d z h o y a n și P a p a y a n [10] au sintetizat mai mulți compuși de triptamină și 5-metoxitriptamină, printre care și un derivat monocloracetilat. Considerăm că autorii citați, în loc de compusul N-monocloracetil- 5-metoxitriptamina, au sintetizat N_1,N (bis) monocloracetil-5-metoxitriptamina. Punctul de topire indicat de autori pentru N-monocloracetil-5-metoxitriptamina este de 125—127°C; or, s-a găsit pentru compusul N_1, N(bis)monocloracetil-5-metoxitriptamina punctul de topire 128—130°C. Faptul se poate explica prin nerespectarea condițiilor de reacție de către acești autori. Formula compusului sintetizat s-a confirmat a fi cea reală, prin analizele efectuate. De altfel, se menționează că autorii citați au sintetizat unii compuși, cărora le-au atribuit o formulă, indicînd randamentul, fără a caracteriza produșii.

Prin folosirea acestor metode noi s-au sintetizat următorii compuși:

I. N-monocloracetil-5-metoxitriptamina
II. N-dicloracetil-5-metoxitriptamina
III. N-tricloracetil-5-metoxitriptamina
IV. N-monobromacetil-5-metoxitriptamina
V. N-monoiodacetil-5-metoxitriptamina
VI. N_1, N-(bis)monocloracetil-5-metoxitriptamina
VII. N_1, N-(bis)dicloracetil-5-metoxitriptamina
VIII. N_1, N-(bis)monoiodacetil-5-metoxitriptamina

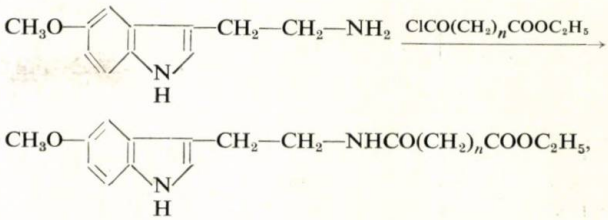
S-a preparat de asemenea:

IX. N-benzoil-5-metoxitriptamina.

Această substanță a fost sintetizată pentru a se urmări efectul farmacologic al radicalului benzoil (aromatic) în raport cu ceilalți (alifatici).

b) *Acilarea 5-metoxitriptaminei cu acizi dicarboxilici*

Au fost preparați mai întîi monoesterii etilici ai acizilor dicarboxilici (malonic, succinic și adipic) și apoi, prin tratare cu clorură de tionil, s-au obținut clorurile acide respective. Acestea au servit apoi la acilarea 5-metoxitriptaminei:



în care $n = 1, 2, 4$.

Reacția nu necesită condiții speciale și decurge cu destulă ușurință; reactanții se iau în cantități strict echimoleculare, se dizolvă în cloroform și se lasă la temperatura de 60—65°C. Reacția este exotermă. S-au sintetizat următorii compuși:

X. Esterul etilic al acidului N-malonil-5-metoxitriptaminei.

XI. Esterul etilic al acidului N-succinil-5-metoxitriptaminei.

XII. Esterul etilic al acidului N-adipil-5-metoxitriptaminei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda de preparare a N-halogenacetil-5-metoxitriptaminei

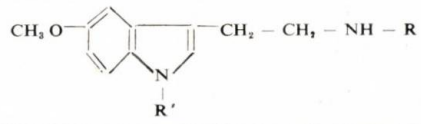
a. Plecînd de la clorură acidă. Se dizolvă 0,01 moli de 5-metoxitriptamină în 26 ml de cloroform anhidru și soluția se introduce într-un balon cu trei gîturi, așezat pe baie de apă; balonul este prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și cu un tub cu clorură de calciu, pentru protejarea de umiditate atmosferică. Sub agitare energică, menținîndu-se temperatura între 0 și 10°C, se picură cantitatea echivalentă de clorură acidă dizolvată în 10 ml de cloroform anhidru; după adăugarea întregii cantități se continuă agitarea la temperatura camerei încă 30 min. Cloroformul se distilă în vid, reziduul se dizolvă în tetraclorură de carbon, se tratează cu cărbune, se filtrează și tetraclorura de carbon se distilă. Reziduul se spală cu eter (10×25 ml) și se recristalizează din etanol absolut.

b. Plecînd de la halogen-acetat de etil. La un mol de 5-metoxitriptamină se adaugă 1,4 moli de halogen-acetat de etil și amestecul se refluxează. Se îndepărtează în vid alcoolul etilic și reziduul uleios se tratează cu eter etilic (3×50 ml). N-halogen-5-metoxitriptamina este insolubilă, în timp ce impuritățile sînt solubile; se filtrează și se usucă precipitatul. Acesta se dizolvă în acetonă, se tratează cu cărbune, se filtrează, se concentrează la jumătate volum și se lasă la rece să cristalizeze.

Prepararea compușilor N_1, N(bis)-halogenacetilați

Se dizolvă 0,01 moli de 5-metoxitriptamină în 25 ml de clorofom anhidru și soluția se introduce într-un

Tabela 1

Nr.		G.M.	P.t.,°C	Analiza elementară				Absorbția în U.V.M./u EtOH 300 × 10⁻⁶M	Absorbția în infraroșu cm^{-1}					Solvent
				C,%	H,%	N,%	Halogen, %		C — X	CH benzenic	NH amidă	C = C	— OCH_3	
1	R = — $COCH_2Cl$; R' = H	266,73	178—180	58,54 58,48	5,66 5,60	10,50 10,67	13,29 13,40		650 750	820 1490 1610	1690—1720		1030 1220	etanol
2	R = — $COCHCl_2$; R' = H	301,17	118	51,84 51,80	4,68 4,60	9,30 9,35	23,54 23,40		650 750	830 1490 1610	1690—1720		1030 1220	acetonă
3	R = — $COCCl_3$; R' = H	335,62	170—172	46,51 46,35	3,90 3,68	8,34 8,48	31,69 31,80	215 305	740	820 1490 1610	1690—1720		1030 1220	acetonă
4	R = — $COCH_2Br$; R' = H	311,18	70	50,17 50,01	4,85 4,90	9,00 8,70	25,68 25,80	210 260 320	550 650	810 1030	1670 1700	1490 1610	1250 1090	acetonă
5	R = — $COCH_2I$; R' = H	358,18	245—247	43,59 43,40	4,22 4,15	7,82 7,90	35,90 35,75		740	800 1490	1640		1270	acetonă
6	R = R' = — $COCH_2Cl$	343,21	128—130	52,48 52,28	4,69 4,75	8,16 7,93	20,66 20,40	210 263 318	650 765	810 1030	1680	1490 1610	1030 1220	etanol
7	R = R' = — $COCHCl_2$	412,10	179—181	43,71 43,30	3,42 3,50	6,79 7,20	34,41 34,50	208-10	650	810	1700	1610	1030 1220	etanol
8	R = R' = — $COCH_2I$	526,11	96—97	34,23 34,05	3,06 3,10	5,32 5,35	48,24 48,30	210 305			1650	1490	1030 1220	etanol
9	R = H; R' = — COC_6H_5	294,33	174—176	73,44 73,18	6,16 6,85	9,51 9,50	— —	213 225 275 290		710 810			1030 1040 1220	etanol
10	R = — $COCH_2COOC_2H_5$; R' = H	304,35	181—183	63,14 63,18	6,62 6,76	9,20 9,10	— —	212 270		810	1650	1490 1610	1030 1040 1220	etanol
11	R = — CO —$(CH_2)_2COOC_2H_2$; R' = H	318,36	135—137	64,13 64,05	6,96 6,80	8,80 8,50	— —	212 225		810 820	1650	1490 1610	1030 1040 1220	etanol
12	R = — CO — $(CH_2)_4$ — $COOC_2H_5$; R'=H	346,41	114—116	65,87 65,81	7,56 7,64	8,08 8,20	— —	213 225		810	1650	1490 1610	1030 1040 1220	etanol

balon de 50 ml (se folosește aceeași instalație ca la „a"). Separat se dizolvă 0,02 moli de clorură de halogenacetil în 10 ml de cloroform anhidru și se introduce în pîlnia de picurare. Cînd temperatura băii a atins 60—62°C, se începe picurarea soluției de clorură acidă, sub agitare energică. După adăugarea întregii cantități, se continuă agitarea și refluxarea încă 30 min. Izolarea produsului și purificarea se face ca și în metodele precedente.

Prepararea compușilor N-acilați

Clorurile acide ale malonatului de etil, succinatului de etil și adipatului de etil au fost preparate după datele din literatură [11, 12, 13]. Se dizolvă 0,01 moli de 5-metoxitriptamină în 30 ml de cloroform anhidru și soluția se tratează în aceleași condiții ca în cazul precedent, cu o cantitate echivalentă de clorură acidă dizolvată în 10—15 ml de cloroform anhidru. Izolarea produsului și purificarea se face ca și în celelalte cazuri, cu diferența că recristalizarea se face din etanol absolut.

În tabela 1 sînt redate principalele caracteristici ale substanțelor sintetizate.

Acțiune farmacologică

Studiul acțiunii fiziologice al compușilor sintetizați s-a efectuat într-o anumită ordine, utilizînd tehnici moderne, astfel ca să se permită obținerea unor date experimentale semnificative. Experiențele, unde a fost cazul, au fost făcute comparativ cu serotonina și melatonina.

1. Acțiunea asupra tegumentelor. Compușii VI, IV și VIII au o acțiune vezicantă și iritantă, cu o putere descrescîndă în ordinea enumerării lor. Efectele vezicante apar la 3—5 ore de la venirea în contact cu substanța.

2. Acțiunea de inhibiție a creșterii unor bacterii în cultură. Experimentîndu-se eventuala acțiune bacteriostatică pe 10 tulpini de bacterii (stafilococ alb, stafilococ auriu, levură din spută etc.), s-a constatat un puternic efect bacteriostatic al compușilor VI și VII; pe tulpinile gramnegative nu s-a observat nici o acțiune inhibitorie, de asemenea nu au nici acțiune citostatică.

3. Activitatea asupra uterului de șobolancă. Compușii IX, X, XI și XII au o acțiune de pînă la 10 ori mai slabă decît a serotoninei.

4. Acțiunea asupra tensiunii arteriale, respirației și musculaturii netede. Compușii provoacă în cazul injectării în perfuzat o creștere a curbei tensionale de grade diferite și o creștere bruscă sau treptată a tonusului muscular intestinal, cu apariția contracțiilor ritmice. În cazul injectării intravenoase, majoritatea provoacă o scădere bruscă, pasageră, a tensiunii arteriale, comparabilă cu aceea a serotoninei.

5. Acțiunea asupra activității electrice a sistemului nervos central. Experiențele au fost efectuate pe pisici, avînd fixați electrozi extradural (experiment acut) sau implantați (experiment cronic). S-a urmărit electroencefalograma. Compusul X a prezentat cele mai interesante modificări ale biopotențialelor cerebrale.

6. Acțiunea asupra activității nervoase superioare. Experiențele au fost efectuate pe trei cîini-reflexe de situație Kupalov. S-a dovedit că derivații X și XI prezintă o acțiune deosebit de interesantă, și anume: restabilesc activitatea nervoasă superioară normală la un animal cu tulburări neurotice; readuc memoria. Acțiunea durează timp de aproximativ șapte zile.

7. Studiul captării radiofosforului ^{32}P. Compusul X exercită o acțiune stimulantă pe anumite structuri nervos centrale (mezencefal, cerebel), acțiune care nu e observată după administrarea serotoninei. Prezintă de asemenea o acțiune stimulantă asupra tiroidei și mult mai intensă asupra suprarenalelor.

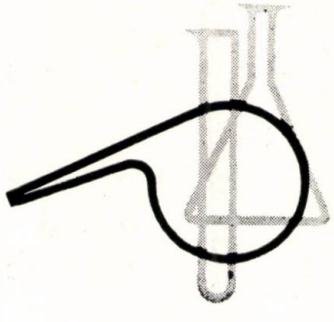
Concluzii

Se consideră că dintre substanțele sintetizate esterul etilic al acidului N-malonil-5-metoxitriptaminei este un neurostimulant psihoton, cu prețioase proprietăți farmacologice și fiziologice ce merită să fie studiate *.

* Datele farmacologice obținute de autor împreună cu dr. Lidia Stoenescu au fost comunicate în cadrul mesei rotunde ținute la Academia Republicii Socialiste România, cu tema *Serotonina*, din 26 mai 1967, București.

Bibliografie

1. Blaise, M. În: Bull. Soc. Chim. France, **15**, 1899, p. 729.
2. Gey, K. F. și Pletscher, A. În: Brit. J. Pharmacol., **19**, 1962, p. 161.
3. Lerner, A. B. și Case, J. D. În: Fed. Proceedings, **2**, 1960, p. 19.
4. Lerner, A. B. și Case, J. D. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 6 084.
5. Lerner, A. B., Case, J. D. și Tabahashilee, M. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 2 587.
6. Lerner, A. B. și Case, J. D. În: J. Invest. Dermat., **32**, 1959, p. 211.
7. Lerner, A. B., Heinzlman, B. și Anthonis, S. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 264.
8. Lerner, A. B., Case, J. D. și Mari, T. În: Wright, Nature, **183**, 1959, p. 1 821.
9. Mc Isaac, Page. În: J. Biol. Chem., **234**, 1959, p. 858.
10. Mndzhoyan, A. L. și Papayan, G. L. În: Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR Him. Nauk., **14**, 1961, p. 603.
11. Blaise, M. În: Bull. Soc. Chim. France, **15**, 1899, p. 729.
12. Genvresse, M. P. În: Bull. Soc. Chim. France, **3**, 1892, p. 365.
13. Grignard, V. Traite de chimie organique. **XIX**, Paris, 1942.
14. Ștefănescu, P. Compușii indolici și importanța lor biologică. Î Șt. cerc. fiziol., **13**, 1968, p. 1.



I. Moldovan și Victoria Preda

UN NOU PROCEDEU PENTRU VALORIFICAREA AZOTATULUI DE CALCIU DEȘEU DE LA FABRICAREA NITROFOSFAȚILOR

Pe baza informațiilor cunoscute cu privire la construirea de noi uzine în viitor și calculînd o creștere anuală a capacităților de producție de 10%, se consideră că în anul 1971 pe plan mondial se va atinge o producție de circa 109,36 milioane tone îngrășăminte, și anume: 50 mil. tone N, 33,33 mil. tone P_2O_5 și 26,75 mil. tone K_2O. Din capacitatea totală de producție a îngrășămintelor pe bază de fosfor, se consideră că 50%, adică 16,67 mil. tone P_2O_5, vor fi realizate ca îngrășăminte complexe.

Dezvoltarea maximă a îngrășămintelor complexe se datorează calităților deosebite ale îngrășămintelor complexe pe bază de fosfați de amoniu: îngrășăminte granulate total solubile în apă; un sortiment extrem de variat de îngrășăminte NPK; posibilitatea de a se obține îngrășăminte concentrate, de exemplu cu uree sortul N — P — K = 28,5—28,5—0, și care duc la obținerea sporurilor de recolte deosebit de favorabile. Acidul fosforic necesar fabricării fosfatului de amoniu se obține prin atacul fosfaților naturali cu acid sulfuric. Ca urmare, perspectiva măririi capacităților de producție a îngrășămintelor complexe pe bază de fosfați de amoniu este strîns legată de posibilitatea fabricării acidului sulfuric, deci este condiționată de baza materială, de rezervele de sulf sau pirite și de prețul lor.

În ultimii ani se repetă o situație identică, înregistrată pe plan mondial în anii 1950—1952, și anume deficit de sulf, rezerve considerate ca insuficiente în perspectivă și prețul sulfului în continuă creștere, ce rezultă comparînd prețul mediu în dolari/tonă, înregistrat în Europa în anii 1964 și 1968, al sulfului și al produselor derivate (tabela 1).

Tabela 1

Anii	Sulf	Acid sulfuric	Acid fosforic	Amoniac
1964	28	11	135	70
1968	47	18	170	50

Rezultă că în timp ce prețul acidului fosforic a crescut de la 135 la 170 dolari/tonă, prețul amoniacului, datorită noilor tehnologii, scade de la 70 la 50 dolari/tonă.

În această situație, s-a examinat cu deosebită atenție obținerea îngrășămintelor complexe, pe baza atacului fosfaților naturali cu acid azotic, conform cu reacția (1):

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 20\,HNO_3 \xrightarrow{H_2O} 10\,Ca(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 2\,HF. \quad (1)$$

La atacul fosforitelor cu acid sulfuric, calciul se separă prin filtrare de acidul fosforic, sub formă de sulfat de calciu insolubil. În cazul atacului cu acid azotic, calciul rămîne în soluția de acid fosforic, sub formă de azotat de calciu solubil.

Azotatul de calciu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$, ca atare nu este un produs utilizabil ca îngrășămînt, fiind foarte higroscopic, corosiv și dificil de uscat. Înglobat în nitrofosfați, conferă higroscopicitate produselor obținute, și în cadrul amonizării duce la formarea fosfatului dicalcic insolubil în apă și la o disproporție a raportului N/P_2O_5, care nu permite realizarea sortimentelor ce se pot obține din fosfații de amoniu (2):

$$10\,Ca(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 2\,HF + 14\,NH_3 \rightarrow 6\,CaHPO_4 + 14\,NH_4NO_3 + 3\,Ca(NO_3)_2 + CaF_2. \quad (2)$$

Toate tehnologiile cunoscute caută să elimine aceste neajunsuri prin două căi: prin separarea avansată a calciului din soluția de acid fosforic, similar cu separarea sulfatului de calciu de la fabricarea acidului fosforic prin atac cu acid sulfuric sau prin înglobarea calciului în îngrășămîntul nitrofosfatic complex, transformînd azotatul de calciu în sulfat de calciu, ori carbonat de calciu, ori fosfat de calciu și azotat de amoniu, deci în produse mai puțin higroscopice și parțial solubile în apă.

Luînd ca bază: o uzină cu o producție de 250 tone/zi de îngrășăminte complexe de tipul 1-1-0, cît și 170 tone/zi ca produs secundar; un preț de cost comparativ în care procedeul Odda figurează cu indicele 100; costul manipulării și transportului îngrășămintelor considerat într-un caz la 5 dolari/tonă și în al doilea caz la 10 dolari/tonă, a rezultat o situație comparativă a diferitelor procedee, prezentată în tabela 2.

Datorită solubilității reduse în apă (maximum 30%), a nitrofosfaților obținuți după procedeele 1—4 din tabela 2, rezultă că aceste procedee nu pot concura cu îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu (procedeele 5—6), mai ales dacă se ia în considerare și cheltuielile de manipulare și transport, cînd concentrația îngrășămintelor, în elemente nutritive devine un factor important.

Tabela 2

Nr. crt.	Procedeul	Sortimentul cu concentraţia maximă de NPK	Solubilitatea în apă, %	Indice de cost comparativ %		
				etalon procedeul Odda, 100 %	cheltuieli de plus manipulare şi transport	
					5 dolari/tonă	10 dolari/tonă
1	Odda	20—20—0	30	100	100	100
2	Carbonitric	16,5—14—0	0	106	103	100
3	Sulfonitric	14—14—0	30	107	104	102
4	Fosfonitric	20—20—0	30	117	110	103
5	Fosfat de amoniu cu azotat de amoniu	25,1—25,1—0	100	111	101	89
6	Fosfat de amoniu cu uree	28,5—28,5—0	100	108	96	82

Gradul avansat de solubilitate în apă al îngrăşămintelor complexe este o calitate necesară, care justifică preţul de cost mai ridicat şi cererea lor crescîndă la nivelul mondial. Gradul de solubilitate în apă al îngrăşămintelor complexe se referă la solubilitatea ortofosfaţilor în aceste îngrăşăminte. Fosfatul de amoniu şi fosfatul monocalcic reprezintă ortofosfaţii solubili în apă. Fosfatul dicalcic, deşi insolubil în apă, poate fi asimilat de plante, fiind solubil în citrat, asimilarea fiind condiţionată de *p*H-ul solului şi de activitatea ionilor de calciu. Astfel, fosfatul dicalcic este neasimilabil în solurile bazice cu un *p*H ridicat şi mult calciu, fiind solubil şi asimilabil în solurile acide cu *p*H scăzut şi cu un conţinut de calciu scăzut. În general, condiţia optimă de asimilare a ortofosfaţilor corespunde la un *p*H al solului de 6,5—7,5. Retrogradarea fosfatului dicalcic în fosfat tricalcic insolubil poate avea loc sau în cursul procesului de fabricare a nitrofosfaţilor, sau după încorporarea lor în sol.

Privind problema din punctul de vedere al agriculturii moderne, apare o limitare economică a gradului de solubilitate în apă al nitrofosfaţilor, evidenţiată în figura 1, în care la culturile de porumb se prezintă sporul de recolte în dolari la tona de P_2O_5 (doza 3,35 kg/m²), raportată la gradul de solubilitate în apă al P_2O_5. Astfel, un nitrofosfat avînd o solubilitate în apă de 50% la un conţinut de una tonă P_2O_5 aduce un spor de recoltă de 560 de dolari în plus, faţă de sporul de recoltă care se obţine cu un nitrofosfat insolubil. Crescînd solubilitatea nitrofosfatului de la 50 la 80%, diferenţa de spor de recoltă este de 125 de dolari, deci mult mai mică. Rezultă clar că eficienţa maximă se poate realiza cu nitrofosfaţii cu o solubilitate în apă de 50—80%.

În aceste limite de solubilitate, nitrofosfaţii se pot obţin la nivelul tehnicii mondiale, pe linia a trei procedee. Procedeul T.V.A., practicat în S.U.A., prevede trecerea fosfatului dicalcic la fosfat monocalcic, introducînd în sistem, după atacul nitric, cantitatea echivalentă de acid fosforic. Ca atare, procedeul necesită şi presupune existenţa unei cantităţi disponibile de acid fosforic, obţinut pe altă cale, şi deci în condiţiile noastre nu poate intra în considerare. Celelalte două procedee prevăd separarea avansată a calciului din soluţia obţinută la atacul fosforitelor cu acid azotic, astfel ca să se obţină o solubilitate în apă de 80—90%.

La procedeul Stamicarbon, cunoscut şi ca procedeul D.S.M. (Dutch State Mines), sau ca procedeul cu recircularea ionului sulfat, calciul să separă de soluţie ca sulfat de calciu (3), prin precipitare cu o soluţie de sulfat de amoniu (40%). Procedeul prevede prelucrarea sulfatului de calciu rezidual cu carbonat de amoniu, soluţia de sulfat de amoniu care rezultă fiind reciclată în sistem (4).

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2NH_4NO_3. \quad (3)$$

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4. \quad (4)$$

Date mai precise privind procedeul Stamicarbon au apărut în literatura de specialitate abia în februarie 1968, deşi precipitarea calciului cu sulfat de amoniu, conform reacţiei (3), a fost propusă încă din anul 1930 de F. G. Liljenovoth (Suedia), în vederea realizării unui îngrăşămînt complex de tipul 28—14—0.

Există o singură instalaţie industrială care funcţionează după acest procedeu, la Galeen în Norvegia, la o capacitate de 400 tone/24 ore (fig. 2), utilizînd la faza de precipitare sulfatul de amoniu rezidual, de la o instalaţie de caprolactamă. Stamicarbon propune reciclarea ionului sulfat după procedeul aplicat la scară industrială de Öestereichische Stickstoffwerke

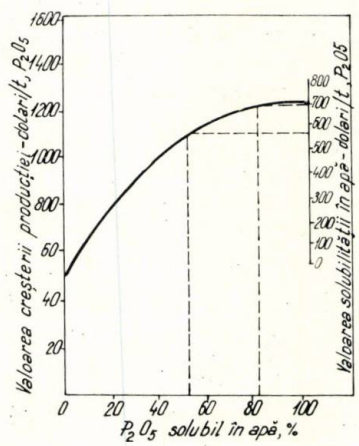


Fig. 1. Valoarea creşterii producţiei de porumb pe tona de P_2O_5 de variate grade de solubilitate în apă, 1 t P_2O_5 aplicată în cuiburi pe 27 m² de porumb cu 3,4 kg/m² (doză).

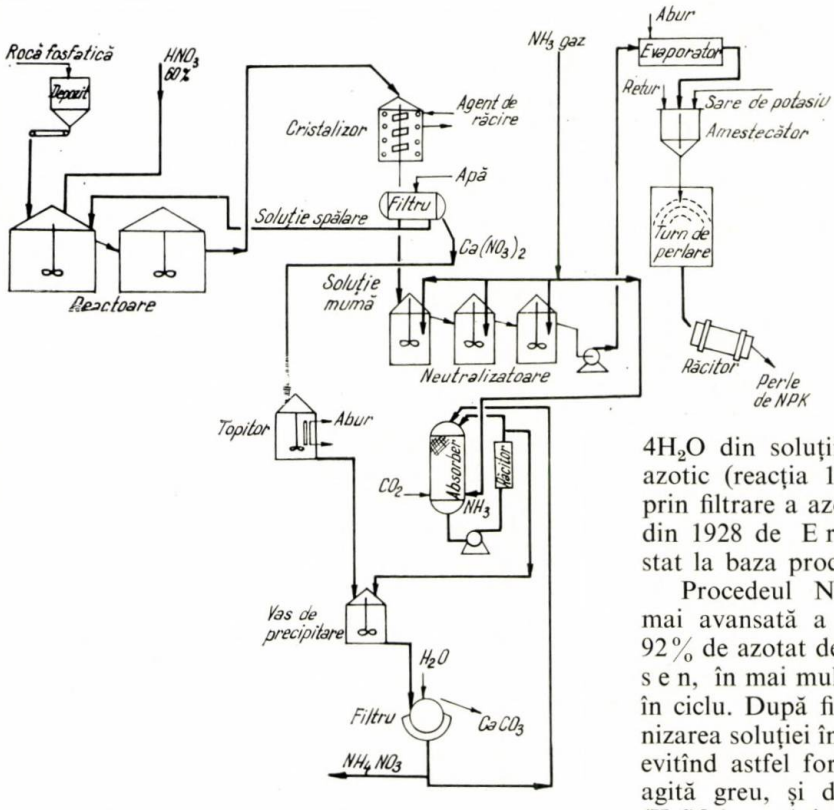


Fig. 2. Schema procedeului DSM de fabricare a nitrofosfaților (procedeul Stamicarbon).

(OSAG), care are la Linz (Austria) o instalație de sulfat de amoniu, din gips, amoniac și CO_2, la o capacitate de 600 tone 24/ore. După Stamicarbon se poate obține o solubilitate în apă între 35 și 96%, însă precipitarea având loc în soluția fosforică, se va obține în îngrășământ cantitatea echivalentă de NH_4NO_3, conform cu reacția (3), și deci un raport mare de N:P, care la solubilitatea de 96% este de 1,67:1. Prin adaos de acid fosforic se susține că se poate corecta acest raport la 1,47:1. Procedeul, totuși, este prea complex și are dezavantajul că, după precipitarea ionului calciu cu o soluție de sulfat de amoniu (40%), filtratul conține abia 10% P_2O_5, față de 28—30% P_2O_5 la atacul fosforitelor cu acidul sulfuric, și deci necesită o concentrare costisitoare. Pentru a remedia aceste deficiențe, Stamicarbon propune îndepărtarea a 60% din calciu, ca azotat de calciu, răcind soluția la 10°C după procedeul Odda, și precipitarea restului de calciu cu sulfat de amoniu, obținînd astfel o solubilitate în apă de 95% și un raport N:P de 1:1.

Al treilea procedeu, Norsk-Hydro (fig. 3) a fost prezentat de L. Torwand și J. Kolxud, la o conferință T.V.A., care a avut loc la Knoxville (Tenn. S.U.A.), la 4—6 octombrie 1967. Principiul pe care se bazează, și anume cristalizarea $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ din soluțiile de la atacul fosforitelor cu acid azotic (reacția 1), prin răcirea soluției și separarea prin filtrare a azotatului de calciu, a fost propus încă din 1928 de Erling Johnsen (Norvegia) și a stat la baza procedeului Odda.

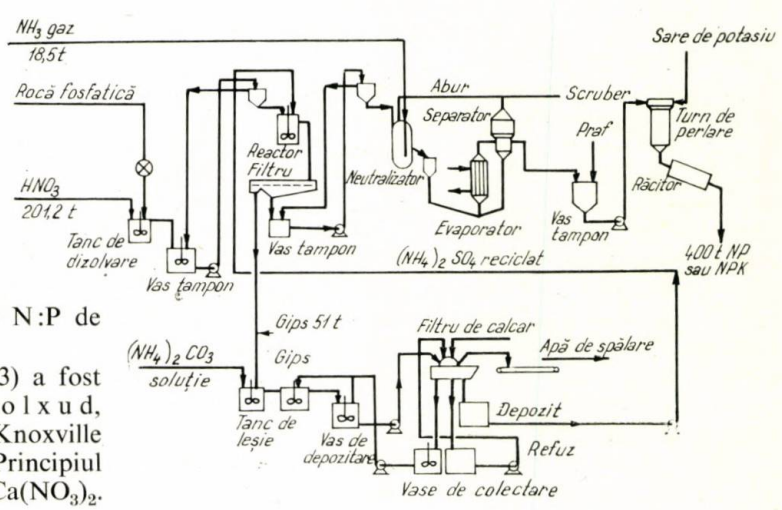
Procedeul Norsk-Hydro preconizează o răcire mai avansată a soluției la —7°C și o separare de 92% de azotat de calciu, după un brevet G. Swensen, în mai multe cuve de cristalizare, care operează în ciclu. După filtrarea $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ are loc amonizarea soluției în trei etape succesive, pînă la pH ~ 6, evitînd astfel formarea unei soluții vîscoase, care se agită greu, și după un adaos de sare de potasiu (K_2SO_4) se obține un nitrofosfat granulat, cu o solubilitate în apă de 80—85%, de tipul 17—17—17.

Există două instalații industriale funcționînd după acest procedeu, și anume la Oslo (Norvegia) la o capacitate de 1 500 tone/24 ore și la Eidanger (Norvegia), cu o capacitate de 1500 tone/24 ore. Azotatul de calciu care se separă prin filtrare este convertit cu carbonat de amoniu în azotat de amoniu și carbonat de calciu (5):

$$Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow \rightarrow CaCO_3 + 2HN_4NO_3. \quad (5)$$

Din discuțiile specialiștilor a rezultat clar că valorificarea adecvată a azotatului de calciu rămîne însă o problemă deschisă pentru cercetare. Ca alte căi de valorificare se cunosc următoarele procedee: descompunerea termică cu obținerea acidului azotic

Fig. 3. Schema procedeului Norsk-Hidro de fabricare a nitrofosfatului.



(Power-Gas); amonizarea la produsul $5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$ cu 15,5%N (Odda); tratarea cu NH_3 și CO_2, obținînd NH_4NO_3 (Kalk's Kampka-Nitro); obținerea $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ca un produs mai puțin higroscopic (Lonza A.G.-Basel); formarea cu uree a unei sări duble $Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ cu 34,5%N. Părerea actuală a specialiștilor tinde în a considera că un procedeu de tipul Norsk-Hydro, cu o valorificare superioară a azotatului de calciu, poate obține îngrășăminte complexe, competitive cu îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu.

Perspectiva unei industrii de îngrășăminte complexe pe bază de atac nitric a suscitat o serie de probleme de cercetare, între care și aceea a găsirii unor noi căi de valorificare pentru azotatul de calciu, deșeu ce va apărea în cantități considerabile.

Azotatul de calciu, în funcție de condițiile de cristalizare, se prezintă sub formă de cristalohidrați cu două, trei sau patru molecule de apă:

Produsul	N,%	CaO,%	H_2O,%	Caracteristici
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	11,86	23,74	30,52	higroscopic
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	12,84	25,7	24,78	mai puțin higroscopic
$Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	14,0	28,02	18,0	foarte higroscopic

Produsul anhidru se topește la temperatura de 561°C și se descompune peste 600°C, după reacția:

$$Ca(NO_3)_2 = 1/2\ O_2 + CaO + 2NO_2. \qquad (5)$$

În figura 4 sînt date solubilitățile $Ca(NO_3)_2$ la diferite temperaturi.

Presiunea vaporilor de apă deasupra soluției saturate de azotat de calciu la temperatura de 15°C este de 7,16 mm Hg; la 20°C, de 9,73 mm Hg și la temperatura de 30°C, 14,9 mm Hg. Umiditatea relativă a aerului la temperatura de 20°C în punctul higroscopic este de 53,44%.

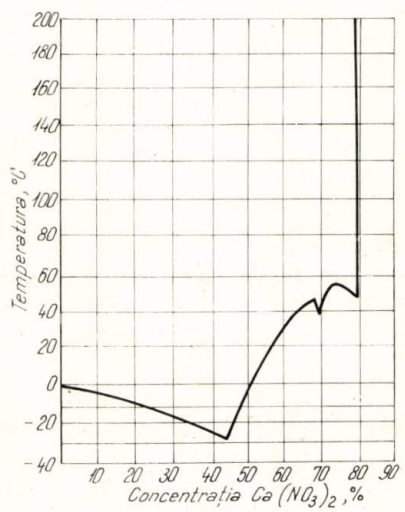


Fig. 4. Solubilitatea azotatului de calciu la diferite temperaturi.

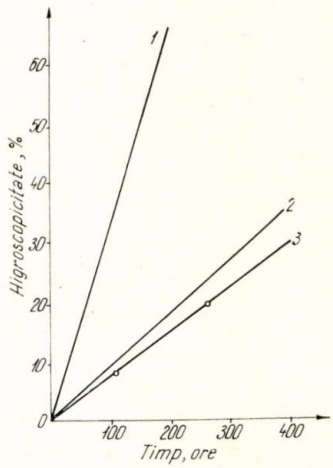


Fig. 5. Higroscopicitatea $Ca(NO_3)_2$. NH_3NO_3 și uree la umiditatea relativă a aerului de 70%:
1 — $Ca(NO_3)_2$; *2* — NH_4NO_3; *3* — $Ca(NO_3)_2$ + uree.

În scopul de a micșora higroscopicitatea azotatului de calciu și de a obține un produs superior pe baza unei tehnologii adecvate, în laboratorul nostru s-au făcut încercări de transformare a acestuia în azotat de potasiu pe baza unei reacții de dublu schimb între azotatul de calciu și sulfatul de potasiu.

S-au studiat condițiile de lucru care să permită ca această reacție să aibă loc în fază solidă, cu formare de KNO_3 și $CaSO_4$, pe baza reacției globale (5):

$$Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4 \xrightarrow{300^\circ} CaSO_4 + 2KNO_3.$$

Existența în calcinat a sulfatului de calciu anhidru a fost determinată prin analiză în infraroșu, iar randamentul de transformare în azotat de potasiu — prin solubilizare în apă, separarea sulfatului de calciu insolubil și determinarea KNO_3 în extras.

În continuare s-a acordat o atenție deosebită schimbărilor ce au loc în ceea ce privește higroscopicitatea produselor obținute. Pentru comparație s-a determinat mai întîi higroscopicitatea $Ca(NO_3)_2$ uscat, NH_4NO_3, $5Ca(NO_3)_2$ + uree, obținîndu-se valori care sînt redate în figura 5 și din care se constată, că la o umiditate relativă a aerului de 80%, produsul cu cea mai mare higroscopicitate, după 200 de ore, este $Ca(NO_3)_2$ (66%), urmat de NH_4NO_3 (23%) și de complexul $5Ca(NO_3)_2$ + uree (17%).

Încercările în vederea reducerii higroscopicității azotatului de calciu prin tratare cu sulfat de potasiu s-au făcut atît cu $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, cît și cu $Ca(NO_3)_2$ uscat.

Higroscopicitatea s-a determinat după 96 și 200 de ore, la o umiditate relativă a aerului de 70%, corespunzător temperaturii aerului la 30°C.

Rezultatele înregistrate în tabela 3 și figura 6 au arătat că o simplă amestecare a azotatului de calciu uscat în prealabil cu sulfat de potasiu reduce higroscopicitatea amestecului după 200 de ore de la 66% la 23%, ceea ce se poate datora unui început de reacție cauzată de umiditatea existentă, iar după o calcinare timp de una oră la 300°C higroscopicitatea amestecului scade brusc la 1,4%.

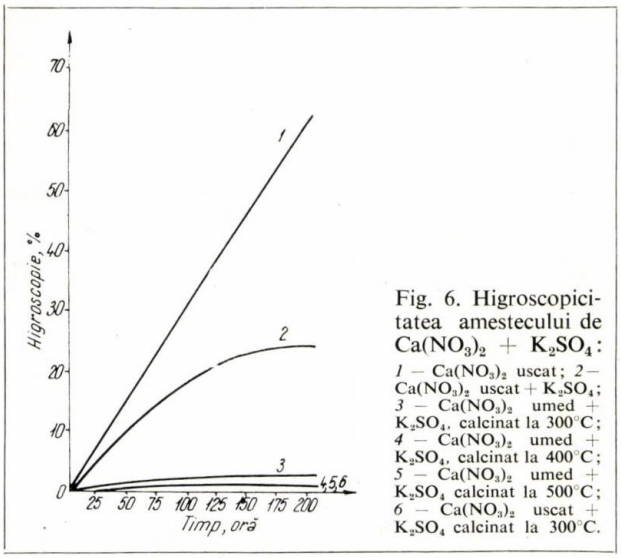


Fig. 6. Higroscopicitatea amestecului de $Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4$: *1* — $Ca(NO_3)_2$ uscat; *2* — $Ca(NO_3)_2$ uscat + K_2SO_4; *3* — $Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4, calcinat la 300°C; *4* — $Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4, calcinat la 400°C; *5* — $Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4 calcinat la 500°C; *6* — $Ca(NO_3)_2$ uscat + K_2SO_4 calcinat la 300°C.

Tabela 3

Produs nr.	Amestec	Calcinare		Higroscopicitate, %	
		durata, h	temperatura, °C	96 h	200 h
1	$Ca(NO_3)_2$ uscat	—	—	31,5	66
2	$Ca(NO_3)_2$ uscat + K_2SO_4	—	—	20	23
3	$Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4	2	500	0,24	0,3
4	$Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4	2	400	0,20	0,21
5	$Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4	2	300	1,3	1,4
6	$Ca(NO_3)_2$ umed + K_2SO_4	1	300	0,27	1,40

Pentru a se mări conținutul în azot, s-a luat în considerare ureea (46% N), iar pentru a se introduce fosforul în calcinat, s-a luat fosfatul de amoniu (16% N, 48% P_2O_5). În topitura de uree sau de fosfat de amoniu s-au adăugat sub agitare cantități variate de material calcinat și fin măcinat (tabela 4). S-a obținut o topitură care se poate perla într-o baie de petrol, realizîndu-se dimensiuni uniforme de 2—3 mm cu un randament de 95%.

Pe această cale, din topitură se pot obține îngrășăminte complexe perlate, foarte concentrate în elemente nutritive, de exemplu cu uree de tipul N-P-K de 19—0—19,7 și cu fosfat de amoniu de tipul N-P-K de 12,2—24,0—13,8.

Se menționează că elementele componente ale îngrășămîntului nu conțin săruri care ar putea fi nocive pentru plante, cît și faptul că sulfatul de calciu care rezultă de la calcinarea azotatului de calciu cu sulfat de potasiu nu a fost îndepărtat din îngrășămînt, fiind considerat ca un adaos activ pentru plante. Se consideră util a se menționa faptul că utilizarea sulfatului de potasiu ca adaos de K_2O se impune nu numai în acest caz, ci este valabilă și la nitrofosfați, la care nu se poate utiliza pentru complexare clorura de potasiu, deoarece prezența ei în nitrofosfați poate determina explozii.

În concluzie, se poate arăta că dezvoltarea în perspectivă a nitrofosfaților nu poate ocoli separarea azotatului de calciu din soluția fosforică care se obține la atacul fosforitelor naturale cu acid azotic și că în cadrul valorificării acestui deșeu se pot obține îngrășăminte complexe de calitate superioară. S-a pus la punct prelucrarea azotatului de calciu cu sulfat de potasiu printr-o reacție de dublu schimb, care are loc la 300°C, obținîndu-se un calcinat care conține azotat de potasiu și sulfat de calciu. Utilizînd tehnica de complexare în fază topită, s-au putut obține din calcinat

Tabela 4

Material calcinat părți	Uree părți	$(NH_4)_2HPO_4$ părți	Conținut în substanțe nutritive				Higroscopicitate la 70% umiditate relativă după 200 ore, %
			N,%	P_2O_5,%	K_2O,%	Total, %	
100	10	—	11,7	—	25,1	36,8	1,8
100	20	—	14,6	—	23	37,6	1,7
100	30	—	17,0	—	21,2	38,2	1,8
100	40	—	19,0	—	19,7	38,7	2,1
100	—	20	9,5	8	23,0	40,5	—
100	—	30	10,0	11	21,0	42,0	—
100	—	40	10,5	13,8	19,7	44,0	—
100	—	50	10,8	16,0	18,4	45,2	1,21
100	—	100	12,2	24,0	13,8	50,0	1,04

Din această variație a higroscopicității amestecului rezultă că reacția dintre $Ca(NO_3)_2$ și K_2SO_4 în fază solidă are loc la 300°C, cînd se formează azotat de potasiu și sulfat de calciu, ambele produse complet nehigroscopice. Materialul calcinat la 300°C are un conținut de 8,3% N și 23% K_2O, deci poate constitui ca atare un îngrășămînt cu 36% elemente nutritive, avînd proprietăți fizice excepționale.

Pentru a mări conținutul în elemente nutritive ale acestui produs, s-au făcut încercări de amestecuri în topituri cu substanțe mai bogate în elemente nutritive, avînd însă calități fizice mai slabe decît materialul calcinat.

și uree, sau din calcinat și fosfat de amoniu, îngrășăminte complexe perlate, de tipul N-K și N-P-K, cu calități fizice superioare și de concentrație mare în elemente nutritive.

Bibliografie

1. Bixby, D. W. și Burns, G. R. În: The Sulfur Institute Journal, **3**, nr. 4, 1967—1968, p. 2—10.
2. Remirez, R. În: Chem. Eng., **74**, nr. 22, 23 oct. 1967, p. 86—89, 134—136.
3. Ellwood, P. În: Chem. Eng. **75**, nr. 5, 26 febr. 1968, p. 124—126.
4. Slack, A. V. În: Farm. Chem. **130**, nr. 4, april. 1967, p. 28—34.
5. Slack, A. V. În: Farm. Chem., **130**, nr. 5, mai 1967, p. 24—29, 62—63.
6. Slack, A. V., Blouin, G. M. și Livingston, O. W. În: Farm. Chem., **130**, nr. 6, iunie 1967, p. 124—132.
7. Moldovan, I. și Preda, V. Brevet Republica Socialistă România nr. 48297, din 31 ian. 1967.

D. Marcus şi H. Ozarchevici

PRIVIRE CRITICĂ ASUPRA CĂILOR DE PRELUCRARE A CATALIZATORULUI DE REFORMARE UZAT

Cel mai răspîndit catalizator de reformare este constituit [1] din platină fin dispersată, depusă pe un suport de alumină activată cu halogeni. După un timp de funcţionare, acesta îşi reduce activitatea, încît utilizarea sa devine nerentabilă, ,,catalizatorul uzat'' înlocuindu-se cu altul proaspăt. După mulţi ani de cercetări [2—4] pe plan mondial, s-a renunţat la folosirea catalizatorului uzat reactivat, acesta avînd o durată de funcţionare nesatisfăcătoare. În schimb, catalizatorul de reformare uzat, care are un conţinut de 0,2—0,7% platină, reprezintă o materie primă interesantă pentru valorificarea metalului nobil. Dacă se ţine seama că minereurile platinifere conţin sub 50 ppm metale preţioase, [5] se constată uşor că acest ,,deşeu'' este deosebit de preţios.

Datorită impurificării, în cursul utilizării sale catalizatorul uzat apare cu o compoziţie şi caracteristici fizice net diferite de cele ale catalizatorului proaspăt. Alumina este încă în forma η, păstrînd forma iniţială a trihidratului din care s-a preparat catalizatorul. Local, datorită supraîncălzirilor sau neomogenităţii compoziţiei cauzată de impurificări, poate apărea o transformare a aluminei în forma θ sau chiar α. Prezenţa impurităţilor din gazele supuse reformării facilitează aceste transformări de fază, care duc la o scădere importantă a suprafeţei porilor şi a celei active. Independent de aceste transformări, otrăvirea catalizatorului şi fixarea pe suprafaţa sa a unor compuşi rezultaţi din proces sau otrăvuri antrenate cu reactanţii duc la modificarea esenţială a suprafeţei active. De aceea în catalizatorul uzat apar impurităţi mult diferite: Si — procente; Fe — 1—3% S — peste 1%; Mg, Zn — 10^{-1}; Cr, Cu, Pb — 10^{-2}; Mn, Ni, Ca, Mo — 10^{-3}; iar particulele de platină sînt încă foarte fin dispersate.

Pentru prelucrarea acestui material, în literatura de specialitate au apărut numeroase publicaţii, recomandîndu-se căi de lucru din cele mai diferite. În general, în obţinerea metalelor preţioase este frecventă adoptarea metodelor analitice, dar în cazul de faţă s-au conceput şi metode metalurgice şi chimice folosite în prelucrarea minereurilor sau şlamurilor platinifere. Problema esenţială care se pune este aceea de a separa platina de masa aluminoasă şi metalele însoţitoare. În acest caz s-a mers fie pe insolubilizarea suportului şi dizolvarea platinei, fie pe solubilizarea suportului şi separarea metalului nobil neatacat, fie pe calea solubilizării totale a catalizatorului uzat, urmată de separarea din soluţie a platinei [6]. Nu puţine date de literatură se referă la folosirea fondanţilor sau a amalgamării, ori la antrenarea sub formă de compuşi volatili [7].

Deşi topirea în băi de plumb [7] rămîne o cale clasică de prelucrare şi în acest caz, o îmbogăţire se poate realiza [8] prin solvirea în criolit, drept colector folosindu-se aluminiul. Platina se extrage în aliajul Pt — Al separat din topitura de aluminiu şi criolit (970—980°C). Amalgamarea cu amalgam de zinc [9] asigură extragerea platinei fin dispersate, în cazul prezenţei ionilor de clor de anumită concentraţie şi la $p\mathrm{H} \approx 6$.

Datorită eficienţei atacului platinei la temperaturi ridicate de către clorul gazos [10], distilînd clorurile de platină, s-a propus o volatilizare cantitativă a platinei din catalizatorii uzaţi, cu folosirea unui cuptor de inducţie pentru încălzire [11]. Utilizarea $AlCl_3$ drept agent de clorurare este prevăzută în multiple patente [12, 13]. Atacul catalizatorului calcinat în prealabil se face la 300—800°C, clorurile de platină distilate separîndu-se prin absorbţie. De asemenea, fosgenul este propus [14—16] pentru distilarea platinei sub formă de clorură de platin-carbonil, reacţia avînd loc la 350°C, produsul de sublimare fiind captat în apă.

Pretratarea catalizatorului uzat supus clorurării este importantă pentru asigurarea unor randamente satisfăcătoare. Astfel, s-a propus o preîncălzire la 400—600°C în curent de hidrogen [17], sau o ,,activare'' prin tratare cu oxizi de azot [18] la temperaturi pînă la 800°C.

Cu toate îmbunătăţirile aduse procedeelor de volatilizare a platinei, randamente cantitative sînt contestate [7] de manualele de specialitate, deşi autorii brevetelor susţin recuperarea totală, probabil din motive publicitare. Criticile aduse acestor procedee apar juste, deoarece, datorită aglomerării particulelor constituiente în cursul funcţionării catalizatorului, atacul platinei de către clorul gazos este mult îngreuiat.

Atacul cu apă regală urmăreşte dizolvarea platinei, trecînd-o în acid cloroplatinic. În scopul evitării solubilizării suportului este necesară o calcinare prealabilă a catalizatorului uzat, pentru ca alumina să treacă în forma α, inertă chimic. Dacă se calcinează la 1 200°C, se mai regăseşte [20] în soluţia platinică 1% din alumina supusă atacului, rămînînd mici cantităţi de platin în reziduu. Se recomandă [21] o calcinare la 1 400°C, pentru a asigura absenţa aluminei în soluţia de acid cloroplatinic rezultată, indicîndu-se

în acest caz o recuperare de $> 99\%$. Se admit și temperaturi de calcinare mai coborîte [22], dar atacul se face cu apă regală diluată. Totuși, temperatura de 1 100°C se indică și în metodele analitice [23], operînd cu apă regală de anumită compoziție. Pentru atingerea unor randamente de extracție cît mai ridicate, s-a propus o prăjire sulfatizantă [24] prealabilă atacului cu apă regală, sau atacul în trepte cu acid clorhidric și apă regală la temperaturi ridicate [25]. Ca o variantă a metodelor cu apă regală se înscrie [26] atacul cu $HCl + H_2O_2$, agentul de atac fiind tot clorul născînd în prezență de HCl.

Dificultăților tehnologice apărute în urma necesității de a prelucra un material deosebit de abraziv (corindonul rezultat în urma calcinării) li se adaugă și o scădere a solubilității platinei după calcinare [7]. Mai mult, acidul cloroplatinic rezultat, avînd un conținut ridicat de compuși nitrozilici, necesită [5] evaporări dificile și îndelungate pentru eliminarea compușilor de azot, în vederea prelucrării ulterioare a acestuia. Considerînd și faptul că prin trecerea la forma α alumina poate îngloba particule fine de platină, care practic devin inaccesibile agenților de atac, rezultă că într-adevăr realizarea tehnologică a unei recuperări totale a platinei pe această cale este pe cît de dificilă, pe atît de nesigură.

Problema cheie în procedeele de dizolvare a suportului aluminos, cu separarea ulterioară a platinei, este de a evita trecerea în soluție a metalului nobil. În acest sens s-au propus diverse moduri de lucru în cazul folosirii acidului clorhidric, cînd rezultă în soluție clorura de aluminiu. Astfel, după o dizolvare parțială a suportului în HCl [27], reziduul este tratat cu NaOH, cînd are loc ,,dizolvarea finală'' a aluminei cu pierderi mici de platină. Folosirea unui acid diluat 5—25% și a unor oxidanți — pentru oxidarea sulfurilor — duce la o avansată solubilizare a aluminei, operînd la presiuni reduse [28]. Lucrînd cu acid concentrat și sub presiune, dar în prezență de reducători [29], s-ar evita solubilizarea platinei. Se operează cu acidul necesar stoechiometric dizolvării suportului și cu reducători organici (aldehidă formică acid formic, hidrochinonă etc.).

Acidul clorhidric, dacă este un agent de atac foarte eficace al suportului aluminos, este și foarte agresiv pentru platină la temperaturi (și presiuni) ridicate. Ca urmare, o separare eficientă de masa de alumină este discutabilă, în soluție regăsindu-se platina. Folosirea reducătorilor este promițătoare, dar necesită verificări foarte atente pentru a evita pierderi de platină.

Din acest punct de vedere acidul sulfuric este mai convenabil, atacul platinei fiind mai limitat în cazul acestuia. Soluția de sulfat de aluminiu rezultată se valorifică la fabricarea de noi catalizatori. Pentru acest agent de atac se indică [30] să se lucreze cu un mic exces (5—10%) față de necesarul stoechiometric dizolvării suportului, operînd la temperaturi moderate (80—110°C). Adaosul unui agent de floculare asigură o bună separare a platinei. Dacă se folosește un acid mai concentrat și efectul presiunii [31], acidul este în raport strict stoechiometric și ca agent de floculare al platinei se indică poliacrilamida. O dizolvare în trepte este propusă și în acest caz [32], operînd cu un acid de concentrații 20—80%, la temperaturi între 85 și 150°C, fără exces de acid, sau lucrînd [33] cu un mic exces, dar la temperaturi pînă la 115°C. Atacul cu acid concentrat (peste 40%) la temperatura de fierbere duce [34] la obținerea unui concentrat care se tratează cu $HCl + H_2O_2$ pentru dizolvarea platinei.

Procedeelor de dizolvare a suportului cu acid sulfuric li se impune aceeași condiție de bază ca și celor cu acid clorhidric — evitarea dizolvării platinei. De aceea trebuie luate în considerare numai acele propuneri în care condiția de mai sus este respectată.

Un alt dizolvant al suportului aluminos — alcaliile — a constituit obiectul a numeroase patente și publicații. Folosind [35] o soluție de NaOH 20—50% și temperaturi între 150 și 260°C (presiunile corespunzătoare), suportul se dizolvă bine în 2 ore. După răcire și diluare, platina se separă pe filtru. Operînd [36] cu un raport alcalii/catalizator de 5/1 și presiuni de 16 atm, se obține în mod similar un concentrat pe filtru, pierderile fiind 2%. La același raport între reactanți, dar lucrînd [37] la temperaturi peste 160°C, se obține, după 6 ore de autoclavizare, diluare și decantare, un randament mai bun de recuperare a platinei. Platina brută este dizolvată în HCl și apoi redusă cu aluminiu. O nouă purificare are loc după redizolvare în HCl și trecere pe cationit. Rezultate similare se indică [38] în cazul temperaturilor mai scăzute, în timp ce folosirea topiturilor [39] de sodă la circa 500°C, la durate scurte de tratare, nu este aplicabilă tehnologic.

Metodele alcaline de dizolvare a aluminei din catalizatorul uzat trebuie să corespundă la aceeași condiție — eliminarea pierderile de platină în soluție. Formarea acidului hidroxoplatinic în condițiile formării aluminatului alcalin [40] este net avantajoasă, ceea ce duce la trecerea metalului prețios în soluție, recuperarea fiind în acest caz foarte dificilă. De aceea apare necesitatea stabilirii condițiilor în care acest proces este foarte limitat.

Din trecerea în revistă a celor mai importante date de literatură rezultă evident că o tehnologie optimă nu s-a stabilit, fiecare cale de prelucrare avînd dezavantajele sale, fapt citat și de alții cercetători [37]. Pentru a aprecia metoda cea mai convenabilă, ar trebui făcute cercetări comparative, cu atît mai mult cu cît descrierea completă a unui proces tehnologic lipsește în literatură.

În lumina celor arătate s-au făcut în laborator cercetări pe diferite căi de a valorifica platina din catalizatorul de reformare uzat. Ca o primă fază s-a cercetat obținerea unor concentrate de platină — sau a unui acid cloroplatinic brut — care să constituie ,,materii prime'' ale unor tehnologii de obținere a produselor de platină de puritate avansată.

Încercările de dizolvare totală în acid clorhidric au urmărit ca, după trecerea în soluție a platinei și aluminei, să se poată aplica procedee moderne de separare: extracție cu solvenți, reținerea pe ioniți, complexare — precipitare. Alt obiectiv a fost de a solubiliza suportul, separînd platina neatacată.

În primul caz s-a lucrat cu un acid concentrat, în excese diferite, sau cu acid diluat și cu adaos de acid azotic (apropiere de condițiile de atac cu apă regală). În nici unul din cazuri nu s-a putut evita hidroliza clorurii de aluminiu, ceea ce ducea la apariția unei

faze coloidale foarte dificile de separat. Mai mult, nici solubilizarea totală a platinei nu a avut loc în condiţiile studiate (reţinerea platinei de particulele coloidale este importantă), aşa cum rezultă din tabela 1.

Încercările de a solubiliza suportul aluminos în acid diluat nu au dus la rezultate mai fericite, în acest caz trecînd platina în soluţie, chiar în cazul reducătorilor (tabela 2). În condiţiile prelucrării unui catalizator uzat calcinat în prealabil la 900°C, este drept că scade mult platina dizolvată, dar şi atacul suportului este foarte dificil, chiar după multe ore de atac (v. tabela 2).

Tabela 1

ATACUL CATALIZATORULUI UZAT NECALCINAT CU ACID CLORHIDRIC PENTRU DIZOLVARE TOTALĂ

Concentraţie acid, %	Exces stoechiometric, %	Concentraţie acid azotic, %	$\frac{HCl}{HNO_3}$	Durata, h	Temperatura, °C	Randament extracţie Pt. în soluţie, %
37	2	—	—	5	105	77,85
37	15	—	—	5	100	81,40
20	20	20	3:1	5	100	90,08

Tabela 2

ATACUL CATALIZATORULUI UZAT CU ACID CLORHIDRIC DILUAT PENTRU SOLUBILIZAREA SUPORTULUI. CONC.HCl – 10%

Material	Exces stoechiometric %	Adaos	Durata, h	Temperatura, °C	Randament extracţie Pt. în soluţie, %
Necalcinat	0	—	10	75	55,74
Necalcinat	2	$HClO_4$	16	75	67,15
Necalcinat	1	$H_2N—NH_2.SO_4$	16	75	38,80
Necalcinat	2	HCOOH	16	75	26,95
Necalcinat	2	HNO_3 10%	16	75	78,91
Calcinat	0	—	12	75	3,75
Calcinat	2	$HClO_4$	16	75	4,36

Din datele obţinute s-a conchis că folosirea acidului clorhidric nu apare avantajoasă nici sub aspectul complicaţiilor tehnologice, nici sub raportul randamentelor de extracţie.

Atacul cu apă regală a urmărit stabilirea unor randamente optime de extracţie, în condiţiile calcinării la diverse temperaturi. Scăderea temperaturii de calcinare este sub aspect tehnologic deosebit de importantă (s-au făcut mai sus consideraţii în legătură cu aceasta). S-a operat cu apă regală dil. 1:1, raportul $HCl:HNO_3$ fiind de 2:1. Excesul de acizi era de 50% faţă de necesarul stoechiometric, dizolvarea avînd loc la 100°C timp de 3 ore, iar raportul L:S era de 10:1.

Din rezultatele înscrise în figura 1 rezultă evident o scădere a cantităţii de platină extrasă la creşterea temperaturii pînă la 1 200°C. În condiţiile unei calcinări înalte scade şi conţinutul de alumină în soluţia de acid cloroplatinic obţinut. După concentrare, acidul brut are 7,5 g Pt, 4 g Al_2O_3 şi 4,5 g Fe la litru. Acest acid se poate purifica prin precipitare ca hexacloroplatinat de amoniu, pe schimbători de ioni sau prin extracţie cu solvenţi.

Rezultă că pe această cale se obţin randamente satisfăcătoare, dar dificultăţile tehnologice şi de aparatură sînt importante.

Atacul cu acid sulfuric al catalizatorului uzat necalcinat a urmărit dizolvarea suportului, platina rămînînd în concentratul separat la filtrare. După spălarea şi calcinarea acestuia se obţine un produs important pentru prelucrare ulterioară, deoarece are un conţinut de 12—18% Pt. Din rezultatele înscrise în tabela 3 rezultă că se pot obţine randamente pînă aproape de 99%, la durate scurte de atac. Rolul adaosurilor cercetate este limitat, un factor hotărîtor fiind însă durata de atac la temperatura de fierbere a soluţiei.

Tabela 3

CONDIŢIILE DE ATAC CU ACID SULFURIC AL CATALIZATORULUI UZAT ŞI RANDAMENTELE DE PLATINĂ

Acid concentrat, %	Exces stoechiometric, %	Adaos faţă de catalizator, %	Durata, h	Temperatura, °C	Platin în concentrat, %
50	100	—	1	131	98,90
50	100	—	3	130	97,10
50	100	—	5	132	95,53
50	100	$NH_2—NH_2 \cdot SO_4$ 1	5	132	92,41
50	100	$FeSO_4$ 3	5	133	96,30
50	100	$S_2O_8(NH_4)_2$ 10	5	128	75,18

Platina trecută în soluţie poate fi recuperată prin precipitare cu hidrogen sulfurat, soluţia de sulfat de aluminiu valorificîndu-se.

Solubilizarea în alcalii sub presiune (apropiere de procedeul Bayer) duce la o soluţie de aluminat de sodiu, în care este important să nu treacă platina solubilizată sau sub formă coloidală. S-au preferat presiuni moderate — 3 atm — pentru a uşura condiţiile tehnologice. S-a lucrat în toate cazurile cu un raport L:S de 10:1, respectiv cu 100 ml de soluţie de concentraţie 30 sau 50%. Temperatura de lucru a fost cea corespunzătoare presiunii (135°C la 3 atm).

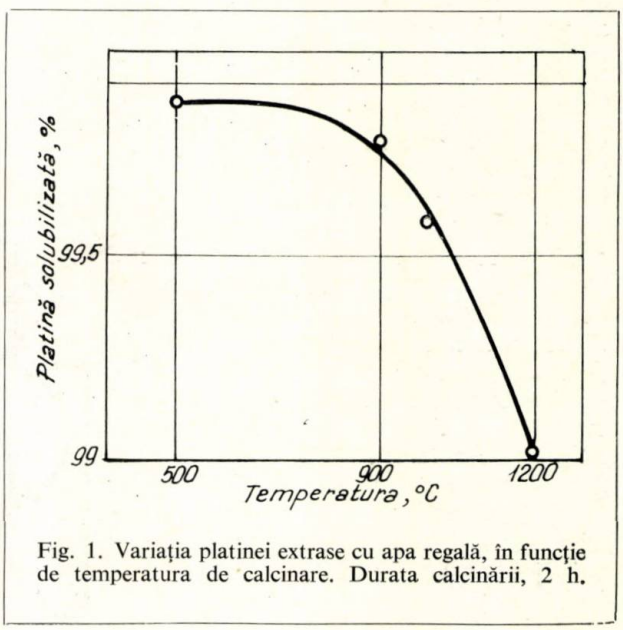


Fig. 1. Variaţia platinei extrase cu apa regală, în funcţie de temperatura de calcinare. Durata calcinării, 2 h.

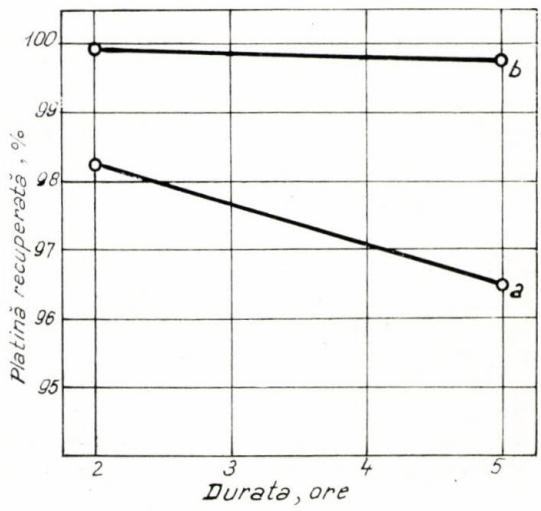


Fig. 2. Gradul de recuperare al platinei în funcție de durata atacului alcalin, la 3 atm:

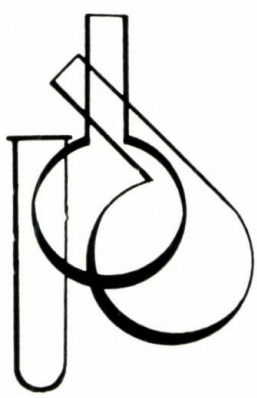
a — concentrația soluției, 30%; *b* — concentrația soluției, 50%.

Rezultatele obținute la durate diferite sînt arătate în figura 2. Oferind în mod identic la presiunea de 5 atm — 145°C, rezultatele sînt similare. Din datele înscrise se constată ușor că prin atac alcalin se pot obține randamente bune de separare a platinei într-un concentrat care conține între 15 și 25% Pt.

Lucrările efectuate au dus la concluzia că singurele căi avantajoase din punct de vedere tehnologic pentru prelucrarea catalizatorului uzat de reformare sînt cele care prevăd solubilizarea suportului în alcalii sau în acid sulfuric. Rezultatele obținute pot fi îmbunătățite prin respectarea unor condiții de lucru stricte. Alegerea variantei celei mai convenabile se poate face numai în funcție de condițiile locale, factorul economic fiind preponderent.

Bibliografie

1. Rașeev, S. și Ionescu, C. Reformarea catalitică, București, Ed. tehnică, 1962, p. 92.
2. Kögler, H. În: Chemie Technik, nr. 9, 1962, p. 541 și nr. 10, p. 596.
3. Thomas, L. C. Pat. S.U.A. 2724703, 1955.
4. Hemminger, E. C. Pat. S.U.A. 2737477, 1956.
5. Kolthoff, I. M. și Elving, J. P. Treatise on analytical chemistry, part. II, **8**, Intersc. Publ., New-York, 1963, p. 386.
6. Kolthoff, I. M. și Elving, J. P. Treatise on analytical chemistry, part. II, **8**, Intersc. Publ., New-York, 1963, p. 480.
7. Kolthoff, I. M. și Elving, J. P. Treatise on analytical chemistry, part. II, **8**, Intersc. Publ., New-York, 1963, p. 414—16 și 418—21.
8. Amarian, A. P. Pat. U.R.S.S. 171116.
9. Karasev, K. A. și Kakovski, I. A. Pat. U.R.S.S. 173414.
10. Westland, A. D. și Beamish, F. E. În: Analytical Chemistry, **30**, 1958, p. 414—418.
11. Conrad, A. L. și Evans, J. K. În: Analytical Chemistry, **32**, 1960, p. 46—49.
12. Nixon, G. W. ș.a. Pat. S.U.A. 2828200, 1958.
13. Nixon, G. W. Pat. S.U.A. 2860045, 1958.
14. Bond, R. G. Pat. Brit. 795629, 1958.
15. Comp. Franc. Houdry — Pat. Franc. 1156974, 1958.
16. Houdry Proc. Corp. Pat. Germ. 1077642, 1960.
17. Pfitzer, Fr. și Jäger, G. Pat. Germ. 1051009, 1959.
18. Murray, J. M. și Bicek, J. E. — Pat. S.U.A. 3021209, 1962.
19. Egon, R. ș.a. Pat. U.R.S.S. 139837, 1960.
20. Kögler, H. Pat. R.D.G. 23017.
21. Tucker, B. Eton Pat. S.U.A. 2805941, 1957.
22. Apell, R. H. Pat. S.U.A. 2830877, 1958.
23. Smuliakovski, E. Y. În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **3**, nr. 12, 1958, p. 56—58.
24. Plaxin, I. N. Metalurgia metalelor nobile, Moscova, Ed. Metalurghizdat, 1958, p. 349.
25. Tertipis, G. G. și Beamish, F. E. În: Talanta, **10**, (11), 1963, p. 1139.
26. Laporte Chemicals Ltd. — Pat. Belg. 653225, 1965.
27. Leopard, G. J. Pat. S.U.A. 2710799, 1955.
28. Appell, H. Pat. S.U.A. 2786752, 1957.
29. Hoekstra, J. Pat. Germ. 1113578, 1962.
30. Kenneth, D. A. Pat. S.U.A. 2863760, 1958.
31. Universal Oil Products Co. Pat. Germ. 11130184, 1962.
32. Hoekstra, J. și Michalko, E. Pat. Brit. 897150, 1963.
33. * * * Pat. U.R.S.S. 178991.
34. Jäger, G. Pat. Germ. 1051510, 1959.
35. Milliken, H. T. Pat. S.U.A. 2806004, 1957.
36. Comp. Franc. Proc. Houdry, Pat. Franc. 1156543, 1958.
37. Blume, H. și Naundorf, W. În: Chemische Technik, **10**, nr. 7, 1964, p. 1—12.
38. Lauder, H. și Nicolai, M. Pat. R.D.G. 20091, 1961.
39. Oldûch, S. Pat. Ceh. 107414, 1963.
40. Spacu, G. și Lupan, S. În: Analele Acad. R.P.R., Seria A, **II**, raport 28.



V. Iancu şi P. Fitori

OBŢINEREA PENTAOXIDULUI DE VANADIU DIN CATALIZATORII EPUIZAŢI SAU DIN ALTE MATERIALE CU CONŢINUT DE OXIZI DE VANADIU

Pentaoxidul de vanadiu este un agent catalizator folosit în diferite procese de oxidare (antracen → antrachinonă; anhidridă sulfuroasă → anhidridă sulfurică; amoniac → acid azotic; anilină → negru de anilină etc.).

Pentaoxidul de vanadiu se prepară din minereuri, de exemplu vanadinit, care conţine anhidridă vanadică 17%, după diferite procedee. Dintre principalele procedee de preparare a pentaoxidului de vanadiu din minereuri se menţionează următorul: minereul cu conţinut de vanadiu amestecat cu huilă şi negru de fum se calcinează, vanadiul transformîndu-se în V_2O_5 care este încălzit la 250—300°C într-un curent de clor gazos uscat; oxiclorura formată distilă, este condensată, tratată cu acid, reprecipitată cu amoniac şi clorură de amoniu, după care se descompune vanadatul de amoniu, evitîndu-se orice posibilitate de reducere.

Alte procedee pornesc de la zgure metalurgice cu conţinut de V_2O_5 între 1 şi 2,5%, mai rar 12%. Iniţial se face o oxidare, apoi se macină materialul pînă la o fineţe de 0,2 mm şi se adaugă NaCl, după care se calcinează la 800°C. Cea mai mare parte din vanadiu trece sub formă de sare sodică. Se spală cu apă alcalină (5% NaOH) şi se filtrează. După filtrare se adaugă var. Pentru a obţine V_2O_5 vanadatul de calciu se tratează cu acid clohidric. Acest procedeu este aplicat de uzinele Ilici din Mariopol. Pentru alte procedee s-au făcut modificări, în sensul că s-a pornit de la un minereu mai bogat, cu 6 — 8% V_2O_5 şi s-a ajuns la un randament de extracţie de 70% (Sobolev şi Kasilnicov, sau efectuînd spălarea zgurelor cu o soluţie acidă şi recirculînd sterilul chiar de 90% (I. Klärding).

Procedeele amintite sînt greoaie şi scumpe. Se remarcă faptul că precipitarea cu amoniac şi clorură de amoniu în condiţiile date ar fi neeconomică iar celelalte procedee sînt destul de dificile.

În cele ce urmează se descrie un procedeu experimentat de autori, care este mai avantajos atît din punct de vedere tehnologic, cît şi economic.

În lucrările efectuate ca materie primă se foloseşte catalizatori de V_2O_5 epuizaţi care au fost utilizaţi în sobele de contact pentru conversia SO_2 la SO_3 şi au un conţinut de 4—6,5% V_2O_5.

Materialul se macină pînă la un diametru maxim al granulelor de 1 mm şi se amestecă cu apă în raportul volumetric de 5:1 (apă: material). Suspensia apoasă care s-a format se aduce cu H_2SO_4 la $pH = 2$. Se încălzeşte la 60—80°C şi se tratează sub agitare cu SO_2 gazos timp de 2—3 ore. După acest tratament cu SO_2 gazos, se separă prin filtrare partea lichidă, care pe lîngă alte săruri conţine şi vanadiul sub formă de sulfat de vanadil. Randamentul de extracţie este de 97,9%. Sterilul (suportul de catalizator sau alt material) se spală bine cu apă pînă ce soluţia nu mai dă reacţia specifică ionului de vanadil. Apele de spălare se adaugă la filtrat. Filtratul împreună cu apele de spălare se încălzeşte la circa 60°C, se tratează cu amoniac soluţie (25% NH_4OH) pînă la $pH = 8$, obţinîndu-se un precipitat care conţine hidroxizi de vanadiu, fier şi aluminiu.

Precipitatul se filtrează, se usucă şi se calcinează la temperatura de 600°C.

Precipitatul calcinat, friabil, este mărunţit şi se introduce într-o coloană de extracţie (fig. 1).

Temperatura în coloana de extracţie va fi astfel aleasă încît în final să se obţină pentaoxid de vanadiu de puritatea dorită (tabela 1).

Extracţia pentaoxidului de vanadiu se face cu HCl gazos uscat, sub formă de $VOCl_3$, care cu apa hidrolizează şi se obţine pentaoxid de vanadiu. Pentaoxidul de vanadiu extras din coloană se acidulează uşor cu H_2SO_4 50%, se usucă şi se calcinează în curent de aer la temperatură de 400—600°C. Se obţine pentaoxid de vanadiu, a cărui concentraţie în V_2O_5 depinde de condiţiile de lucru şi poate varia de la 90,3% pînă la 99,9% (tabela 1).

Faţă de cele menţionate se fac următoarele precizări. La obţinerea unui produs cu o puritate mai ridicată, randamentele sînt mai scăzute. Pentaoxidul de

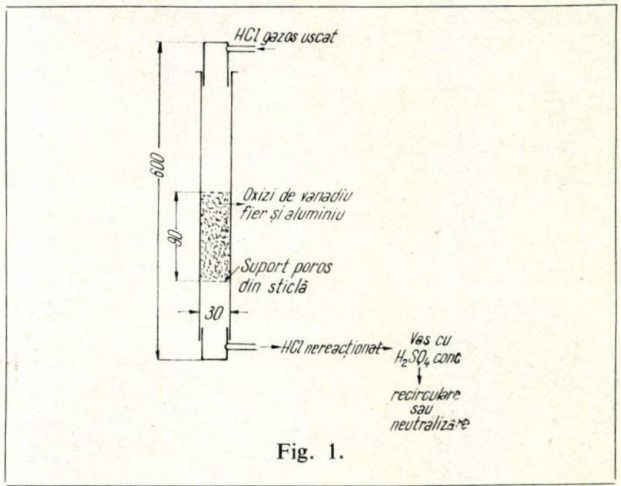


Fig. 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Temperatura de calcinare a precipitatului de hidroxizi, °C	Temperatura de extracție cu HCl gazos, °C	Puritatea V_2O_5, %	Randament de extracție cu HCl gazos, %	Randament total, %
1	400	250	90,3	95,98	92,22
2	400	200	92,2	82,47	80,98
3	400	150	98,2	73,40	72,08
4	500	200	93,9	75,54	74,03
5	500	150	98,7	71,30	69,87
6	600	150	99,9	60,90	59,68

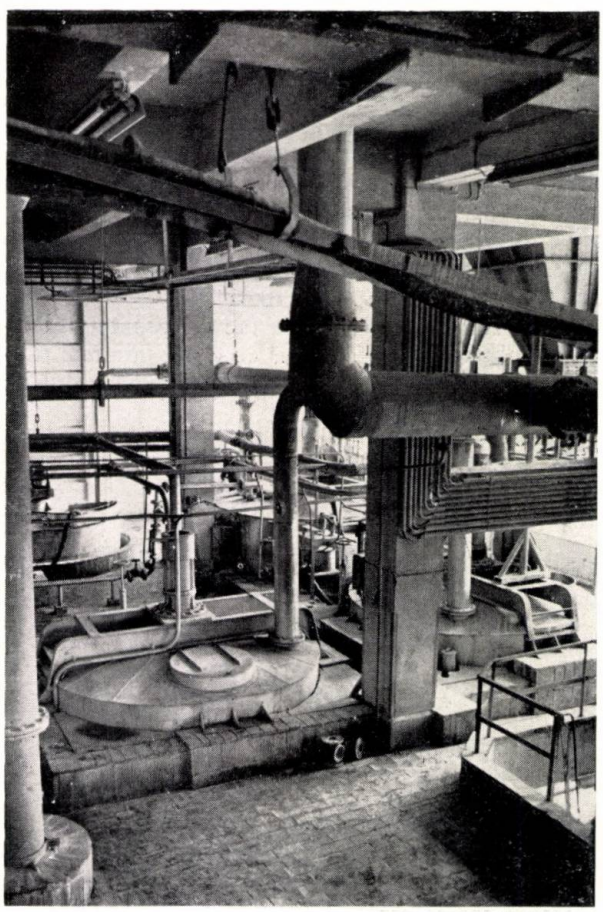
vanadiu rămas în masa supusă extracției cu HCl gazos se va recupera prin reintroducerea acesteia la extracția cu SO_2. Astfel, se poate ajunge la un randament total de 95%, cu un consum mic de SO_2 și HCl gazos.

Pentru fabricarea catalizatorilor poate fi utilizat cu succes un produs cu 90,3% V_2O_5. În acest caz, randamentele de extracție cu HCl gazos uscat și cel total ating valorile 95,98%, respectiv 92,22%. HCl gazos în exces neintrat în reacție a fost uscat și recirculat, astfel încît pentru obținerea a 100 g de produs finit s-au consumat 100 g SO_2, 150 g HCl și 10 g H_2SO_4 concentrat. Consumurile s-au raportat la pentaoxidul de vanadiu 99,9%.

Bibliografie

1. Band, P. Traité de chimie industrielle, II, Paris, Editeurs Masson & Cie, 1951.
2. Benes, I. În: Chem. Prûmysl., nr. 8, 1958, p. 350.
3. Robert, E., Carky, Mc, Roddy, James, W. și Less, J. Common Metals, 2, nr. 21, 1960, p. 35.

△ △ △



Combinatul chimic Valea Călugărească. Secția de hexametafosfat.

B. David, Gh. Filip, V. Văcariu şi S. Tătaru

EXTRACŢIA URANIULUI CU TRI-N-BUTILFOSFAT

Obţinerea sărurilor de uraniu de puritate nucleară prezintă o importanţă deosebită pentru fabricarea combustibilului nuclear. Procedeele tehnologice bazate pe leşierea alcalină sau acidă a minereurilor, cu recuperarea ulterioară a uraniului prin sorbţie cu schimbători de ioni, extracţie cu solvenţi organici, precipitare, duc în final la obţinerea unor concentrate chimice care, alături de 50—70% uraniu, mai conţin o serie de impurităţi.

Prezenţa acestor impurităţi este incompatibilă cu cerinţele faţă de normele de puritate ale combustibilului nuclear.

Puritatea „nucleară" este legată de valoarea secţiunilor eficace de captură a neutronilor lenţi (σ), ale impurităţilor existente. Valorile secţiunilor eficace de captură pentru o serie de elemente sînt următoarele:

$\sigma <$ 0,1 barni: Be, C, O, F, Mg.

$0{,}1 < \sigma < 1{,}0$ barni: Na, Al, Si, P, S, Ca, Pb, Zr, Ce.

$1{,}0 < \sigma < 10$ barni: N, Ti, K, V, Cr, Fe, Ni, Cu, As, Nb, Mo, Te, Th, La.

$10 < \sigma < 100$ barni: Li, Cl, Mn, Co, Se, Ag, Ta, Y-tricele.

$\sigma > 100$ barni: Hf 115

B 753

Dy 1 100

Cd 2 400

Eu 4 500

Sm 6 500

Gd 44 000

Cu cît secţiunea eficace de captură a unui element este mai mare, cu atît mai mult se pune problema îndepărtării acestui element din concentratele de uraniu.

S-a demonstrat că, în cazul unor elemente cum sînt B, Cd, T.R., conţinutul maxim admisibil oscilează între 10^{-5} şi 10^{-6}%, iar pentru elemente cu σ redus (Fe, Si, Al, V, P etc.), această valoare poate atinge $10^{-3} \div 10^{-4}$%.

Pînă nu de mult, purificarea industrială a concentratelor de uraniu se făcea exclusiv prin procedee de precipitare [$H_2C_2O_4$; H_2O_2; $(NH_4)_2CO_3$]. Aceste procedee nu răspundeau întru totul exigenţelor de puritate nucleară. Introducerea extracţiei cu solvenţi organici în hidrometalurgia metalelor radioactive, prin rezultatele foarte bune obţinute, a făcut ca acest procedeu să ocupe un loc preponderent în tehnologia uraniului. Răspîndirea procedeelor de extracţie în hidrometalurgia metalelor radioactive se datorează faptului că, în anumite condiţii, ionii acestor metale sau sărurile lor pot trece selectiv din soluţia apoasă în faza organică, nemiscibilă cu apa, în timp ce majoritatea elementelor însoţitoare rămîn în faza apoasă.

În prezent, pentru rafinarea uraniului prin extracţie cu solvenţi organici, de cea mai largă răspîndire se bucură tributilfosfatul (TBF).

Mecanismul extracţiei cu TBF se caracterizează prin formarea de solvaţi solubili în exces de solvent. Extracţia uraniului cu TBF este deosebit de selectivă în special în mediul azotic, cînd are loc formarea solvatului $UO_2(NO_3)_2.2TBF$.

Acest lucru se explică prin faptul că doar azotaţii unui număr limitat de metale sînt solubili în TBF (uraniu şi plutoniu hexavalenţi, thoriu şi plutoniu tetravalenţi, precum şi zirconiu, hafniu, ceriu şi terbiu). Totodată, paralel cu extracţia azotaţilor metalelor amintite, are loc şi extracţia acidului azotic sub formă solvatată (HNO_3.TBF). Extracţia este mai puţin selectivă în cazul cînd uraniul se găseşte în soluţia apoasă sub formă de clorură, deoarece multe din elementele însoţitoare pot forma acizi complecşi, care trec uşor în faza organică. În ceea ce priveşte sulfaţii metalelor, aceştia nu se extrag practic prin formare de solvaţi.

Deoarece TBF-ul are o densitate mare (0,97), pentru a înlesni separarea fazelor după extracţie se utilizează agenţi de diluţie cu densitate mică (kerosen, dodecan, petrol lampant etc.).

TBF-ul este inert din punct de vedere chimic, nereacţionînd nici cu acidul azotic concentrat. Numai la fierbere poate avea loc o hidroliză a acestuia, cu formare de mono- şi dibutilfosfat. Aceste produse de hidroliză se găsesc în cantităţi mici în TBF-ul tehnic. Prezenţa lor nu este dorită, deoarece ei prezintă o selectivitate mică faţă de uraniu. Totodată, prezenţa lor împiedică desfăşurarea normală a procesului de reextracţie. Înlăturarea acestor produse din TBF se realizează printr-o spălare a acestuia cu soluţii diluate de NaOH sau Na_2CO_3, cînd mono- şi dibutilfosfatul formează săruri de sodiu solubile în apă şi insolubile în TBF.

Procesul de extracţie a uraniului cu TBF poate fi evidenţiat de următoarea reacţie:

$$UO_2^{2+}\ ap. + 2\ NO_3^-\ ap. + 2\ \text{TBF}\ org. \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\ \text{TBF}\ org. \qquad (1)$$

Constanta de echilibru (K) a reacției anterioare este:

$$K_1 = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,TBF]}{[UO_2^{2+}]\,[NO_3^-]^2\,[TBF]^2}.$$

Din valoarea constantei de echilibru (K) se poate calcula coeficientul de distribuție ($D = C\ org./Cap.$, în care *Corg.* — concentrația elementului ce se extrage în faza organică, iar *Cap.* — concentrația acestuia în faza apoasă):

$$D_1 = \frac{Corg.}{Cap.} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\,TBF]}{[UO_2^{2+}]},$$

$$K_1 = \frac{D_1}{[NO_3^-]^2\,[TBF]^2},$$

respectiv:

$$D_1 = K_1\,[NO_3^-]^2\,[TBF]^2.$$

Aplicînd același raționament și extracției acidului azotic de către TBF:

$$H^+\ ap. + NO_3^-\ ap. + TBF\ org. \rightleftharpoons HNO_3 \cdot TBF\ org., \qquad (2)$$

se obține:

$$K_2 = \frac{[HNO_3 \cdot TBF]}{[H^+]\,[NO_3^-]\,[TBF]},$$

$$D_2 = \frac{Corg.}{Cap.} = \frac{[HNO_3 \cdot TBF]}{[H^+]},$$

$$K_2 = \frac{D_2}{[NO_3^-][TBF]},$$

respectiv:

$$D_2 = K_2\,[NO_3^-]\,[TBF].$$

Avînd constantele de echilibru ale acestor reacții, concentrația ionilor NO_3^- din faza apoasă și concentrația TBF din faza organică, se pot determina coeficienții de distribuție ai azotatului de uranil și ai acidului azotic. În practica curentă însă se utilizează valorile coeficienților de distribuție obținuți experimental, datorită multitudinii factorilor care pot influența mărimea lor.

Acești factori sînt: concentrația uraniului; concentrația acidului azotic; concentrația TBF în diluantul organic; natura diluantului; concentrația azotaților altor elemente; temperatura soluțiilor.

Primii trei factori, prezentînd un interes deosebit pentru cunoașterea procesului de extracție, fac obiectul prezentului studiu, alături de cercetarea calităților la extracția uraniului a TBF-ului experimental produs de C.C.-Borzești.

Experiențele s-au făcut în pîlnii de separare de 250 ml, la un raport al fazelor de 1:1, realizînd o contactare de 10 min și un timp de separare a fazelor de 5 min.

Influența concentrației uraniului

Pentru experimentare s-au utilizat soluții de azotat de uranil de concentrații variabile, cuprinse între 1 și 150 gU/l, care au fost supuse extracției cu o soluție de 30% TBF în petrol, (TBF pur.

Soluțiile de azotat de uranil au fost obținute prin dizolvarea azotatului de uranil chimic pur în soluții de acid azotic de 1,67 M.

Analizele s-au efectuat pe probe luate din faza apoasă, cantitatea de uraniu trecută în faza organică fiind determinată prin diferență. Rezultatele obținute reprezentate grafic în figura 1 demonstrează că extracția uraniului (R, %) din soluții, pure, crește cu scăderea concentrației uraniului din soluția apoasă, iar cantitatea de uraniu extrasă (E, g/l sol. TBF 30%) crește cu creșterea concentrației în uraniu a soluției apoase. Faptul că de la o anumită concentrație a uraniului din faza apoasă (100 gU/l) curba extracției (E) indică atingerea capacității de extracție a TBF-ului cu uraniu, deși această capacitate este practic mai mare, se explică prin concurența la extracție a moleculelor solvatate de acid azotic. Totodată, se impune ca o concluzie practică obținerea unor randamente ridicate de extracție în cazul prelucrării unor soluții sărace, iar în cazul prelucrării unor soluții bogate în uraniu, necesitatea utilizării extracției în trepte.

Influența concentrației acidului azotic

S-a urmărit influența concentrației acidului azotic între limitele 0,067—8,38 M asupra extracției uraniului cu o soluție de 30% TBF în petrol, pentru o concentrație în uraniu a fazei apoase de 15 g/l. Rezultatele obținute sînt reprezentate grafic în figura 2.

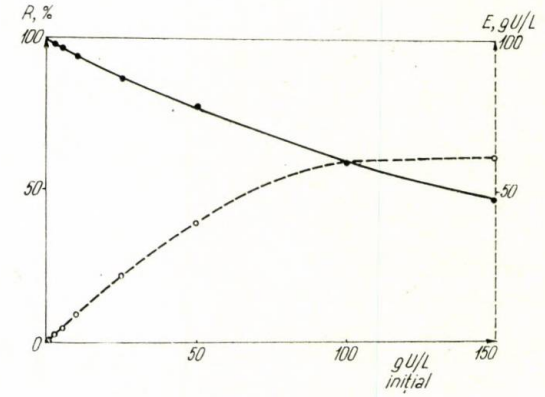


Fig. 1. Influența concentrației uraniului asupra extracției cu TBF.

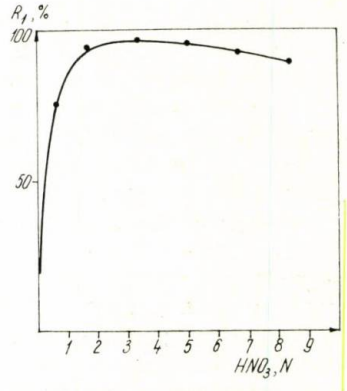


Fig. 2. Influența concentrației acidului azotic asupra extracției uraniului.

Se observă o creştere a randamentului de extracţie (R, %) al uraniului o dată cu creşterea concentraţiei acidului azotic pînă în jurul valorii de 3,35 M. De la această valoare se observă o tendinţă de scădere a randamentului. Pentru înţelegerea acestui fenomen este necesară utilizarea noţiunii de coeficient de separare (β), care reprezintă raportul dintre coeficientul de distribuţie al combinaţiei care se extrage preferenţial [D_1 pentru $UO_2(NO_3)_2.2TBF$] şi coeficientul de distribuţie al combinaţiei însoţitoare (D_2 pentru $HNO_3.TBF$), respectiv:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF]\ [H^+]}{[UO_2^{2+}]\ [HNO_3 \cdot TBF]}.$$

Din expresia matematică a coeficientului de separare (β) şi din constantele de echilibru K_1 şi K_2 ale reacţiilor (1), respectiv (2), se poate trage următoarea concluzie:

Creşterea concentraţiei ionilor de NO_3^- din faza apoasă deplasează echilibrul reacţiilor (1) şi (2) spre dreapta. Această deplasare a echilibrului în cazul reacţiei (1) este limitată de concentraţia în uraniu a fazei apoase, ceea ce se manifestă prin atingerea unei valori-limită a coeficientului de distribuţie D_1. Creşterea în continuare a concentraţiei ionilor NO_3^- duce implicit la creşterea coeficientului de distribuţie D_2. Aceasta provoacă scăderea coeficientului de separare β, ceea ce se manifestă practic printr-o acţiune de depresare efectuată de moleculele solvatate ale acidului azotic asupra moleculelor solvatate ale azotatului de uranil, respectiv prin scăderea randamentului de extracţie.

Din datele obţinute se constată că randamente optime de extracţie se pot obţine pentru o concentraţie în HNO_3 cuprinsă între 1,67 şi 5 M.

Influenţa concentraţiei TBF-ului în diluant asupra extracţiei uraniului

Drept diluant pentru TBF s-a utilizat petrol lampant. Proporţia dintre TBF şi petrol a variat între valorile 0 şi 100, utilizînd pentru studiul extracţiei o soluţie de acid azotic 1,67 M, conţinînd 15 g/l uraniu.

Rezultatele experimentale obţinute sînt reprezentate grafic în figura 3.

Din grafic rezultă creşterea randamentului de extracţie (R, %) în funcţie de creşterea concentraţiei TBF-ului în petrol. Această creştere a randamentului este pronunţată pentru valori ale concentraţiei TBF-ului cuprinse între 0 şi 30%. Peste această concentraţie, curba randamentului prezintă o pantă foarte mică, indicînd o creştere slabă a acestuia.

Pentru a putea trage concluzii asupra capacităţii reale de extracţie a uraniului de către soluţiile de TBF în petrol, s-au efectuat extracţii prin contactarea repetată a soluţiilor de TBF de diferite concentraţii cu soluţii conţinînd 140,39 gU/l. Rezultatele experimentale sînt trecute în tabela 1.

Cunoaşterea capacităţilor de extracţie ale diferitelor soluţii de TBF în petrol obţinute experimental este importantă pentru realizarea în condiţii optime

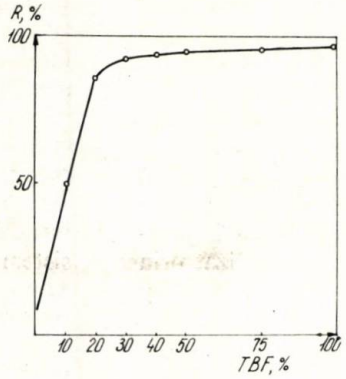


Fig. 3. Influenţa concentraţiei TBF-ului în diluant asupra extracţiei uraniului.

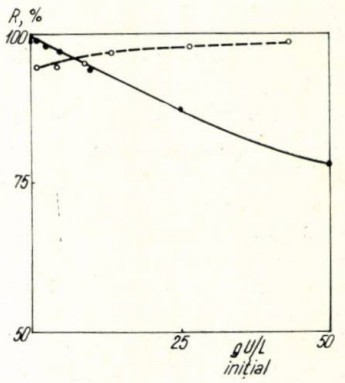


Fig. 4. Extracţia uraniului cu TBF din soluţii pure şi industriale.

Tabela 1

CAPACITATEA DE EXTRACŢIE LA SATURAŢIE A SOLUŢIILOR DE TBF ÎN PETROL

% TBF în petrol	gU/l în faza apoasă după contactare în treapta						Capacitatea maximă de extracţie gU/l
	I	II	III	IV	V	IV	
20	98,77	136,25	138,87	138,99	139,16	140,04	49,84
30	40,72	125,12	135,35	131,02	138,87	141,49	130,87
40	16,86	106,50	133,81	136,84	138,40	139,64	172,09
50	11,04	76,65	131,96	139,11	139,78	140,06	203,76

a procesului de extracţie. Astfel, extracţia uraniului din soluţii concentrate se recomandă să se efectueze cu soluţii concentrate de TBF, şi invers.

Utilizarea unor soluţii concentrate de TBF este limitată de densitatea acestora, factor important în realizarea practică a separării fazelor după extracţie. Totodată, creşterea neesenţială a randamentului de extracţie realizată pentru concentraţii de TBF în diluant de peste 40% nu justifică din punct de vedere economic utilizarea unor soluţii de TBF mai concentrate.

Materialul experimental prezentat reprezintă cercetările efectuate exclusiv pe soluţii pure de uraniu. Pentru a urmări extracţia din soluţii industriale, care alături de azotatul de uranil mai conţin şi azotaţii altor elemente, s-au efectuat încercări cu soluţii similare acestora la aparametrii optimi determinaţi. Datele experimentale obţinute sînt reprezentate grafic în figura 4.

Urmărind curbele de randament pentru cele două cazuri, se constată că, în timp ce pentru soluţiile pure randamentele de extracţie cresc cu scăderea concentraţiei uraniului, în cazul soluţiilor industriale, pentru acelaşi domeniu de concentraţii (1—50 gU/l) randamentele de extracţie cresc cu creşterea concentraţiei uraniului din faza apoasă.

Din soluţiile industriale, paralel cu extracţia uraniului şi a acidului azotic, are loc şi extracţia azotaţilor altor elemente, sub formă de molecule solvatate de tipul: $MeO_2(NO_3)_2.2TBF$; $Me(NO_3)_3.3TBF$; $Me(NO_3)_4.2TBF$.

S-a constatat că azotatul de uranil extras în faza organică are o acţiune de înlocuire a acestor impuri-

tăți, acțiune care este cu atît mai puternică cu cît gradul de saturare al fazei organice în uraniu se apropie de valoarea limită.

Se poate presupune că înlocuirea de către azotatul de uranil a impurităților extrase poate fi reprezentată printr-o reacție de substituție:

$$Me(NO_3)_3 \cdot 3TBF + UO_2(NO_3)_2 \rightarrow UO_2(NO_3) \cdot 2TBF + Me(NO_3)_3 + TBF. \quad (3)$$

Existența acestui fenomen de depresare a impurităților din faza organică în faza apoasă, analizat prin intermediul coeficientului de separare (β), permite înțelegerea comportării diferențiate la extracție a soluțiilor pure și industriale.

Considerînd că extracția impurităților are loc după reacția:

$$Me^{3+} + 3NO_3^- + 3TBF \rightleftarrows Me(NO_3)_3 \cdot 3TBF, \quad (4)$$

se poate scrie:

$$\beta = \frac{D_1}{D_4} = \frac{[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF]\,[Me^{3+}]}{[UO_2^{2+}]\,[Me\,(NO_3)_3 \cdot 3TBF]}.$$

Prin deplasarea echilibrului reacției (1) spre dreapta are loc creșterea concentrației $UO_2\,(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ din faza organică și scăderea concentrației UO_2^{2+} din faza apoasă. Datorită fenomenului de depresare, echilibrul reacției (4) va fi deplasat spre stînga, ceea ce duce la scăderea concentrației $Me(NO_3)_3 \cdot 3TBF$ din faza organică și creșterea concentrației Me^{3+} din faza apoasă. În acest mod are loc o creștere a valorii coeficientului de separare (β), care duce la obținerea unui grad de purificare cu atît mai avansat cu cît concentrația uraniului din faza apoasă este mai mare.

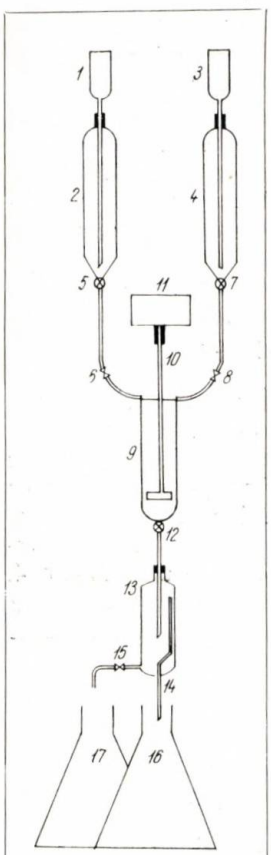


Fig. 5. Schema instalației de extracție — reextracție, sistem „Mixer — Settler".

Dacă pentru cazul soluțiilor pure scăderea randamentului de extracție a uraniului se explică prin concurența puternică prezentată de acidul azotic, pentru cazul soluțiilor industriale, creșterea randamentului de extracție al uraniului se poate explica prin interacțiunea dintre azotații elementelor însoțitoare și azotatul de uranil. Această interacțiune se pare a fi mult mai puternică decît concurența acidului azotic la extracție. Astfel, în prezența impurităților, tributilfosfatul își manifestă preferința sa pentru extracția azotatului de uranil, prin intermediul reacției de substituție (3), care însoțește reacțiile de bază (1, 2 și 4).

Studiul influenței celor trei factori asupra extracției uraniului din soluții azotice cu tributilfosfat a permis stabilirea condițiilor optime de lucru care au servit la realizarea celui de-al doilea scop al prezentei lucrări, și anume verificarea calităților extractive ale TBF-ului produs indigen.

Pentru aprecierea justă a comportării TBF-ului cercetat la extracția uraniului, am considerat necesară realizarea unor condiții de lucru cît mai apropiate de cele industriale. În acest sens s-a confecționat o instalație de extracție — reextracție, cu flux continuu, sistem „Mixer — Settler". Schema instalației realizate este dată în figura 5. Principiul de funcționare se bazează pe contactarea soluției de TBF în petrol, cu soluția azotică conținînd uraniu. Contactul intim dintre cele două faze se realizează prin agitare mecanică, separarea lor avînd loc într-un separator.

Amestecătorul *(9)* este alimentat continuu cu soluția de TBF în petrol prin intermediul alimentatorului *(2)*. Debitul constant se asigură cu ajutorul regulatorului de presiune *(1)*, al robinetului *(5)* și al clemei *(6)*. Alimentarea cu soluție azotică conținînd uraniu se face prin alimentatorul *(4)*, prevăzut cu același sistem de reglare a debitului *(3, 7, 8)*. Contactarea celor două faze se realizează prin agitare mecanică, cu paleta de sticlă *(10)*, antrenată de motorul *(11)*.

Timpul de contactare ales se realizează prin reglarea convenabilă a debitelor de alimentare și a debitului de evacuare al amestecătorului prin robinetul *(12)*. Amestecul celor două faze se evacuează în separatorul *(13)*, la nivelul limitei de separare a fazelor. Faza organică (ușoară) încărcată cu uraniu se evacuează în vasul colector *(16)*, prin preaplinul *(14)*, iar faza apoasă (grea), reprezentînd soluția azotică uraniferă reziduală, prin robinetul *(15)*, în vasul colector *(17)*. Instalația poate fi utilizată și pentru operația de reextracție — cu apă demineralizată —, a uraniului din TBF, cu condiția respectării parametrilor caracteristici reextracției. Montarea în serie a mai multor instalații de acest fel permite realizarea unei extracții în contracurent, necesară obținerii unor epuizări avansate ale soluțiilor azotice uranifere.

Înainte de efectuarea studiului privind extracția uraniului cu tributilfosfat produs de C.C.-Borzești în comparație cu TBF livrat de Union Chimique Belge și TBF produs de Sojuz — Chimexport — Moskow, s-a considerat necesară verificarea unui alt parametru important pentru instalația realizată, și anume timpul de contact dintre faze. Datele referitoare la acest parametru sînt trecute în tabela 2, din care rezultă că timpul de contact, variat între limite relativ largi (1,25—10 min), practic nu influențează randamentul de extracție (R, %) pentru aceeași concentrație în uraniu a soluției de lucru. Acest lucru confirmă teoria conform căreia starea de echilibru a procesului de extracție se stabilește practic instantaneu. Pentru practică, aceasta prezintă o importanță deosebită, permițînd utilizarea unor instalații industriale cu volum mic, dar cu debite mari.

Avînd în vedere cele menționate, alegerea timpului de contact s-a făcut în funcție de caracteristicile constructive ale instalației, acestea permițînd realizarea unui timp de contactare cuprins între 2,5 și 5 min, ceea ce corespunde unei capacități de prelucrare, la

Tabela 2

INFLUENȚA TIMPULUI DE CONTACT ASUPRA EXTRACȚIEI URANIULUI CU TBF

gU/l inițial	gU/l în epuizat pentru timp de contactare				R, % pentru timp de contactare			
	10'	5'	2,5'	1,25'	10'	5'	2,5'	1,25'
117,3	16,85	17,60	16,50	—	85,60	85,86	86,10	—
30,0	1,40	1,40	1,56	1,56	95,33	95,33	94,80	94,80

Tabela 3

CONTROLUL FUNCȚIONĂRII INSTALAȚIEI

Nr. probei	gU/l în rafinat	gU/l în sol. TBF, 40%	R, %
1	16,75	76,10	81,75
2	16,50	76,35	82,25
3	17,50	75,35	81,20
4	17,50	75,35	81,20
5	17,50	75,35	81,20
6	18,00	74,85	80,60
7	15,25	77,60	83,50
8	16,00	76,85	82,70
9	16,25	76,60	82,40
10	16,25	76,60	82,40
11	17,25	75,60	81,30
12	17,25	75,60	81,30
13	16,25	76,60	82,40
14	16,50	76,35	82,20
15	16,25	76,60	82,40
16	15,75	77,10	83,00
Media:	16,86	76,00	81,80

Pentru aceasta s-a urmărit comportarea la extracția uraniului din soluții azotice a celor trei produse (TBF) amintite anterior.

Condițiile de experimentare au fost următoarele:

— Concentrația TBF în petrol 40%
— Concentrația în uraniu a soluțiilor ..... variabilă
— Concentrația în HNO_3 a soluțiilor ..... 2,5 N
— Timpul de contactare ..... 5 min.
— Raportul fazelor la extracție 1:1
— Caracterul soluțiilor azotice ..... industrial.

Urmărind rezultatele obținute, se constată că, pe întreaga gamă de concentrații în uraniu a soluțiilor azotice industriale utilizate, comportarea TBF de diferite proveniențe este foarte apropiată, ca valori absolute.

Totodată se constată necesitatea introducerii în flux a unor soluții bogate în uraniu, pentru o utilizare cît mai rațională a capacității de extracție a TBF-ului. Astfel, se observă că, în cazul soluțiilor cu un conținut de 250 gU/l, se obține într-o singură treaptă de contactare o încărcare a soluției de TBF 40% de circa 148 gU/l, ceea ce reprezintă un grad de saturare de 86,1%, comparativ cu valoarea capacității de saturație de 172,09 gU/l (vezi tabela 1).

Tabela 4

DATELE OBȚINUTE SÎNT TRECUTE ÎN TABELA 4

gU/l inițial	gU/l în rafinat			gU/l în TBF 40%			R, %		
	TBF R.S.R.	TBF U.R.S.S.	TBF Belgia	TBF R.S.R.	TBF U.R.S.S.	TBF Belgia	TBF R.S.R.	TBF U.R.S.S.	TBF Belgia
250,0	101,75	102,35	100,70	148,25	147,65	149,30	59,30	59,06	59,72
124,5	17,60	17,80	16,20	106,90	106,70	108,30	85,86	85,86	86,99
61,6	3,80	3,60	3,60	57,80	58,00	56,90	93,83	94,15	93,90
30,0	1,40	1,37	1,00	28,60	28,63	29,00	95,33	95,43	96,66
2,08	0,07	0,066	0,065	2,01	2,014	2,017	96,33	96,82	96,97

un raport al fazelor de 1:1, de 14,4—28,8 litri de soluție uraniferă/24 de ore.

S-a considerat de asemenea necesar verificarea modului de funcționare al instalației, respectiv intrarea ei în regim. Pentru aceasta, în condițiile de flux continuu s-a urmărit variația valorii randamentului de extracție în timp. Datele obținute, trecute în tabela 3, demonstrează că, practic, instalația de extracție intră în regim de funcționare din momentul pornirii. Experimentarea s-a făcut cu o soluție azotică 2,5 N, conținînd 92,85 gU/l.

Abaterea valorilor extracției față de valoarea medie se datorește atît erorilor analitice, cît și relativității reglării debitelor de alimentare și evacuare, instalația nefiind prevăzută cu un sistem automat.

Studiul condițiilor optime de lucru, precum și garanția funcționării normale a instalației ne-au permis rezolvarea celui de-al doilea scop al lucrării.

Ținînd cont de condițiile de experimentare, rezultatele obținute atestă în suficientă măsură calitățile tributilfosfatului produs de C.C.-Borzești în privința posibilităților reale de utilizare a acestui produs în hidrometalurgia uraniului.

Bibliografie

1. Sevcenko, V. B. și Sudarikov, B. N. Tehnologhia urana, Moskva, Gosatomizdat, 1961.
2. Clegg, John, W. și Foley Dennis, D. Uranium ore processing Massachusetts, U.S.A., Addison — Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1958, p. 237—271.
3. Morrison, George H. și Freiser, H. Solvent extraction in analytical chémistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Chapman & Hall, Ltd. 1957.
4. Soare, S., Precup, I., și Taran, C., Extracția lichid — lichid. București, Ed. tehnică, 1963.
5. Tătaru, S. și Filip, Gh. Extracția nekotoryh pedkozemelnyh elementov s pomoșciu tributilfosfata. În: Revue roumaine de chimie, nr. 13, 1968, p. 89—93.
6. Janrack, W. D. Rare metals extraction by chemical engineering techniques, Pergamon Press, 1963, p. 360.
7. Nugent, E. A. În: Journal of the South — African Institution of Mining and Metallurgy, **63**, nr. 1, 1962, p. 50.
8. Sato, T. În: J. Appl. Chem. **13**, nr. 6, 1963, p. 254.

VI. Lambrino și Gh. Furnică

Studiul separării ^{134}Cs din soluții radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni alumosilicați

Unul dintre radionuclizii care apar în urma fisiunii nucleare de la exploziile nucleare sau a unor experiențe nucleare, din reactoarele nucleare, este și ^{134}Cs.

În urma cercetărilor efectuate în diferite puncte ale globului s-a constatat că există în aer, apă și plante [14, 16 și 17] o cantitate apreciabilă din acest radionuclid. La noi, într-o lucrare recentă [1], autorii scot în evidență prezența în cantități apreciabile a ^{134}Cs în regiunea Bucureștiului.

^{134}Cs se acumulează în organism [15, 18], substituind ușor potasiul, efectuînd prin radiațiile emise o iradiere a organismului și în special a gonadelor, ceea ce face să crească numărul de mutații.

Separarea și izolarea ^{134}Cs a preocupat numeroși cercetători. Ei au folosit și elaborat diferite metode, ca: metoda flotației [2] cu ajutorul apei [3], cu ajutorul schimbătorilor de ioni ca amoniu molibfosfat [4], cu soluții apoase de fenol [5], cu solvenți ca tetrafenilbrom [6], cu alumosilicați ca transportori de ^{134}Cs produs de fisiune [7] etc.

La Bikini, insula în care s-au efectuat explozii nucleare cu hidrogen, cît și în insulele din apropiere, și în prezent radioactivitatea este crescută datorită radionuclizilor stronțiu, cobalt, fier, cesiu pe care îi mai conțin solul, plantele și mușchii animalelor.

Datorită prezenței crescute a radioactivității în apă, plante și animale nu este încă posibilă viața omului în aceste insule.

Ținînd seamă de cele menționate, se impune obținerea unui material economic și eficace în vederea separării radioizotopilor din soluțiile radioactive.

În urma rezultatelor excelente [8, 9, 10, 11, 12 și 13] obținute în separarea unor radionuclizi ca ^{90}Sr, ^{60}Co, ^{32}P, ^{131}J, atît din medii lichide biologice cît și din soluții apoase cu schimbători de ioni preparați din alumosilicați, tip montmorilonit calcic [19, 20], în prezenta lucrare s-a ales — ca metodă de separare și izolare a ^{134}Cs din medii lichide — alumosilicații din diferite regiuni.

Partea experimentală

În vederea studierii și explicării mecanismului de schimb ionic al alumosilicaților de tip montmorilonit calcic, cercetările noastre s-au îndreptat asupra a patru alumosilicați naturali din regiunile Valea Chioarului (VC), Hunedoara (H), Orașul Nou (ON) și Baia-Mare (BM), în comparație cu sondafinul de Turnu-Severin (TS), folosit în industrie pentru marea sa capacitate de adsorbție.

Fiind supuse unui studiu roentgenografic, a reieșit că toate bentonitele luate în studiu sînt de tip montmorilonit calcic, fapt ce rezultă de altfel și din compoziția lor chimică.

O dată cu determinarea compoziției chimice procentuale s-au stabilit: capacitatea de schimb ionic, capacitatea de inhibiție în funcție de timp, cît și de absorbție față de benzen.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALUMOSILICAȚILOR

Alumosilicatul	Compoziția								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	P.C.	Al : Si	*p*H
Valea Chioarului VC	75,79	12,98	1,15	0,80	3,07	2,55	4,19	1:5,07	7,75
Baia Mare BM	75,04	14,32	1,64	1,16	2,41	1,86	3,57	1:4,45	7,65
Hunedoara H	74,90	13,08	1,44	1,61	3,82	0,42	4,83	1:4,87	7,20
Orașul Nou ON	69,66	17,87	2,02	1,47	1,93	0,64	6,80	1:3,31	6,85
Turnu Severin TS	60,77	22,04	5,81	2,50	4,40	0,84	3,84	1:2,34	—

Tabela 2

Alumosilicatul (100 g)	Capacitatea de absorbție în % greutate benzen			Capacitatea de inhibiție în %				Capacitatea de schimb ionic (Na Cl)
	250°C	400°C	700°C	24 h	48 h	78 h	96 h	mE/100 g
VC	8,80	9,20	9,20	80	100	140	180	30
BM	9,20	10,40	10,50	120	140	160	160	30
H	12	10,50	10,40	70	80	80	80	19
ON	14,40	13,80	13,40	110	130	140	140	37

Tabela 3

EFICIENȚA DE DECONTAMINARE A GRANULELOR PRIN METODA DINAMICĂ

	VC			BM			H			ON			TF		
	250°C	400°C	700°C	250°C	400°C	700°C	250°C	400°C	700°C	250°C	400°C	700°C	250°C	400°C	700°C
A_0 imp/min	5 882	5 899	5 674	5 700	5 840	5 804	5 640	5 850	5 856	5 856	5 608	5 830	5 642	5 980	5 848
5 ml	130	176	220	132	160	172	162	170	145	152	137	192	186	158	172
fc	120	170	170	129	156	170	169	168	140	123	123	191	165	155	168
Ef în %	98,8	99,8	99	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9	99,8	99,8	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9
35 ml	130	154	198	135	178	156	128	135	154	130	162	145	164	149	155
fc	130	152	191	128	176	148	123	131	146	128	157	145	162	141	145
Ef în %	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	100	99,9	99,9	99,9

Tabela 4

ACTIVITATEA APEI DE SPĂLARE A COLOANEI CU GRANULE DUPĂ FILTRARE

A_0 apei imp/min	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 ml	327	310	290	138	168	182	240	188	292	269	195	370	236	258	215
fc	240	238	240	135	158	144	220	178	188	189	165	228	178	202	184
A apei	87	72	50	3	10	38	20	10	104	80	30	142	58	56	31
10 ml	356	386	348	140	168	186	252	188	314	240	229	649	236	231	315
	240	237	238	137	160	140	215	182	190	230	228	330	202	211	178
fc	116	149	110	3	8	46	27	6	124	10	1	319	34	20	137
25 ml	382	404	402	158	165	194	228	182	453	193	230	545	186	178	307
	237	237	248	138	157	143	222	178	190	193	230	230	186	178	176
fc	145	167	154	20	8	51	6	4	263	—	—	315	—	—	131

Deoarece TS a fost activat pe cale chimică (metodă costisitoare), pentru alumosilicații în studiu s-a urmărit și factorul economic, în care scop li s-a mărit capacitatea de schimb ionic pe cale termică. După ce s-a înlăturat sterilul, ei au fost uscați și măcinați pentru a putea fi transformați în granule.

S-a urmărit obținerea de granule cu o rezistență mecanică mare, rezistente la acțiunea acizilor și alcalilor, și cu o suprafață mare de absorbție pe un volum cît mai mic.

Pentru aceasta s-au confecționat granule de diferite dimensiuni de la $\varnothing = 2$ mm; cele mai convenabile fiind granulele cu $\varnothing = 3$—4 mm și în lungime de 5 mm.

Rezistența față de acizi și alcali a fost determinată în funcție de calcinare, timpul fiind de două ore.

Rezistența mecanică a granulelor crește cu temperatura de calcinare. Din unele lucrări anterioare s-a constatat că alumosilicații de tipul celor utilizați în prezenta lucrare prezintă, pe lîngă o rezistență mecanică mare, și o eficiență de decontaminare mare de 96—99%, în special pentru ^{60}Co, ^{32}P și ^{90}Sr, avînd totodată o eficiență de decontaminare între 67 și 82% față de ^{131}I, în funcție de mărimea activității soluției ce conține ^{131}I.

Dacă rezultatele indicate pentru ^{60}Co, ^{32}P și ^{90}Sr s-au obținut atît prin metoda dinamică cît și prin cea statică, pentru ^{131}I eficiența indicată nu s-a putut obține decît numai prin metoda dinamică (filtrare prin coloană). Acest fapt a determinat pe autori ca în cazul ^{134}Cs să se folosească aceleași metode pentru a putea studia eficiența de decontaminare a granulelor comparativ cu eficiența acelorași granule ce au fost folosite pentru radioizotopii ^{60}Co, ^{32}P și ^{90}Sr.

Soluțiilor de $^{134}CsCl$ li s-a măsurat activitatea cu un container Geiger Müller tip I.F.A., numărător tip FH — 49 cu un contor de scintilații FH, cristal NaCl activat cu Tl, în formă de puț pentru lichide, respectîndu-se geometria inițială a măsurătorilor.

Ținînd cont de caracteristicile sale, printre care și lunga sa perioadă de semidezintegrare (33 de ani), s-au folosit ambele metode, atît dinamică cît și cea de contact — statică.

În cazul metodei dinamice, înălțimea coloanei de filtrare a fost de 100 mm cu un $\varnothing$ de 10 mm, menținîndu-se timpul de filtrare constatat, și anume: 23 min, 20 s/35 ml de soluție filtrată.

Pentru evitarea erorilor, la fiecare filtrare s-a măsurat și fondul cosmic (fc.).

Cantitatea inițială filtrată a fost de 35 ml și în porțiuni de cîte 5 ml.

Activitatea soluțiilor filtrate este arătată rezumativ în tabela 3. Urmărind rezultatele după filtrare, se constată că activitatea soluțiilor se înscrie în activitatea fondului cosmic. Urmărind cele cinci probe de granule și aplicînd formula:

$$E_f = \frac{A_0 - A}{A_0} 100,$$

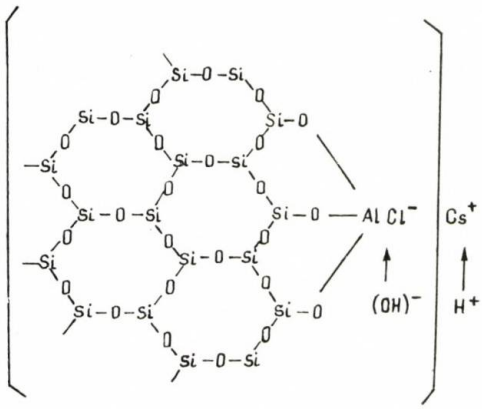


Fig. 1. Fixarea și cedarea a ^{134}Cs de către macromolecule montmorilonit prin fenomenul de absorbție și schimb ionic.

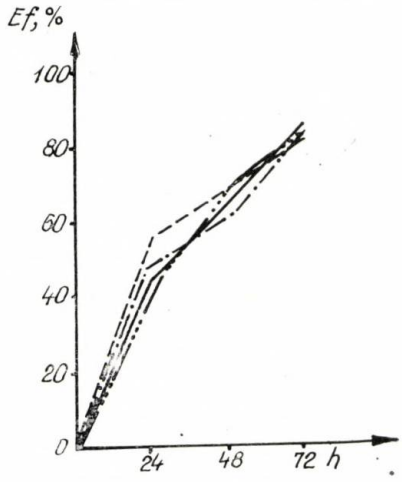


Fig. 2*a*. Eficiența de decontaminare (metoda statică) a 2 g granule tratate la 250°C:
—— VC; ——···—— ON; —·—·— BM; — — — H.

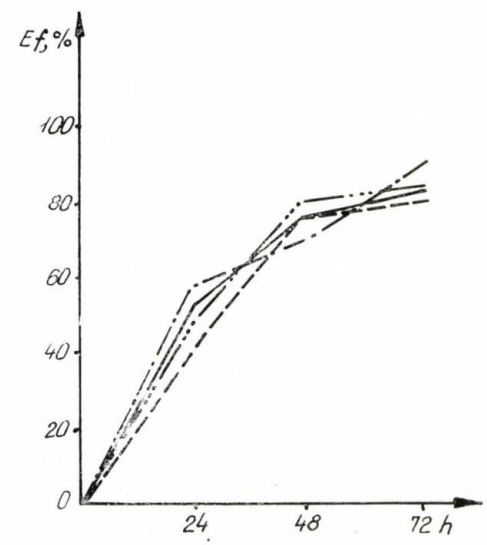


Fig. 2*b*. Eficiența de contaminare (metoda atică) a 2 g granule tratate la 400°C.
—— VC; ——···—— ON; —·—·— BM; — — — H.

se constată că eficiența de decontaminare este de 99,0—100% pentru toate cele 15 tipuri de granule (cinci probe, fiecare probă fiind calcinată la 250, 400 și 700°C (tabela 3).

Singura diferență constă în aceea că rezistența granulelor diferă, în funcție de temperatura de prelucrare, la acțiunea apei, acizilor sulfuric, azotic, clorhidric, la acțiunea hidroxizilor de sodiu și potasiu și a alcoolului.

Pentru a putea determinarea cantitatea de radioizotop reținută prin procesul de schimb ionic, s-au spălat granulele din coloană tot prin filtrare cu 25 ml de apă curată, din 5 în 5 ml, măsurîndu-se activitatea apei după spălare cît și fondul cosmic. Rezultatele pot fi urmărite în tabela 4. Se poate constata că granulele care rețin radioizotopul ^{134}Cs sînt granulele de BM, H și ON la 400°C. Cel mai slab rețin granulele tratate la 700°C, (VC, H, ON și TS), ceea ce duce la concluzia că o parte din ^{134}Cs a fost reținut prin fenomenul de adsorbție (de suprafață) și care a fost antrenat de apa de spălare.

De remarcat că acestui fenomen se supun și granulele de TS activate pe cale chimică.

Concluzii

În urma rezultatelor obținute și ținînd cont atît de dezintegrarea naturală a ^{134}Cs, cît și de structura macromoleculei montmorilonitului, se pot trage următoarele concluzii:

1. Reținerea prin metoda dinamică (prin filtrare) a ^{134}Cs a avut loc prin procesul de schimb ionic, la care s-a adăugat atît reținerea prin fenomenul de absorbție cît și de adsorbție. Rezultatele obținute indică o eficiență (grad) de decontaminare la toate tipurile de granule de 99—100%.

2. Deși eficiențele de decontaminare a granulelor au valori identice, fixarea ^{134}Cs a avut loc diferit, în funcție de temperatura de activare a acestora. Astfel, dacă se urmărește tabela 5, în care se arată activitatea apei de spălare a coloanei cu granule după filtrare, se poate constata că granulele tratate, la 250 și 400°C cedează foarte puțin sau de loc ^{134}Cs spre deosebire de granulele activate la 700°C, care lasă să treacă în soluție o parte din ionii de ^{134}Cs.

Cedarea de către granule a unei părți din ionii de ^{134}Cs poate fi explicată prin fenomenul de adsorbție astfel:

Fixarea ^{134}Cs de către macromolecula montmorilonitului, pe lîngă procesul de schimb ionic, a putut avea loc prin formarea complexului ca în figura 1, datorită legăturii slabe a ionului de aluminiu cu oxigen, aluminiul posedînd forțe reziduale de afinitate cu care leagă molecula de $^{134}CsCl$ în felul următor:

$$\left.\begin{matrix}-O\\-O\\-O\end{matrix}\right\rangle AlCl-\Big]Cs^{+},$$

pe de altă parte aluminiul stabilește legătura dintre atomul de Cl și ^{134}Cs, formînd complexul a cărui stabilitate este foarte slabă, deoarece prin spălare cu apă, ionii apei iau locul ionilor de $^{134}CsCl$ — formînd

$$\left.\begin{matrix}-O\\-O\\-O\end{matrix}\right\rangle AlOH-\Big]H^{+},$$

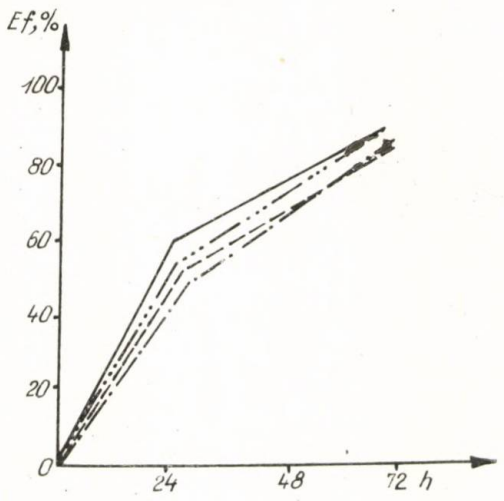


Fig. 2*c*. Eficiența de contaminare (metoda statică) a 2 g granule tratate la 700°C:
—— VC; ——···—— ON; —·—·— BM; — — — H.

Eficiența mai scăzută se explică tot prin fenomenul de adsorbție care a avut loc la suprafața granulelor și care au recedat soluției ^{134}Cs, care nu a fost reținut prin procesul de schimb ionic.

În același timp intervine și semiperioada de înjumătățire a radioizotopului. Dacă se ține cont și de faptul că granulele tratate la temperatura de 250°C se sfărîmă în soluție, se ajunge la concluzia că pentru a obține o eficiență de 100% trebuie folosită numai metoda dinamică (filtrare prin coloană), la care intervine atît procesul de schimb ionic cît și fenomenul de adsorbție, ultimul datorită timpului scurt de filtrare nemai permițînd granulei să elibereze radioizotopul.

3. Granulele de alumosilicat de tip montmorilonit pot fi folosite cu succes în medicină, industrie etc., ca schimbători de ioni pentru separarea diferiților radioizotopi din soluțiile radioactive, folosirea lor fiind un procedeu eficace și economic.

Bibliografie

1. Furnică, Gh., Dumitru, Gh., Chiotan, C., Lambrino, Vl. și colab. În: Bull. Inst. Agron. Med. vet. C. I 1966, p. 569–574.
2. Kayayaka, Y. În: Radioisotopes **15**, 1966, p. 77–82.
3. Senyavin, M. M. și Nikitina, N. G. Radiohimiceskie Metodî Operedelniia Mikroelementov, Moskva-Leningrad, 1965, p. 118–124.

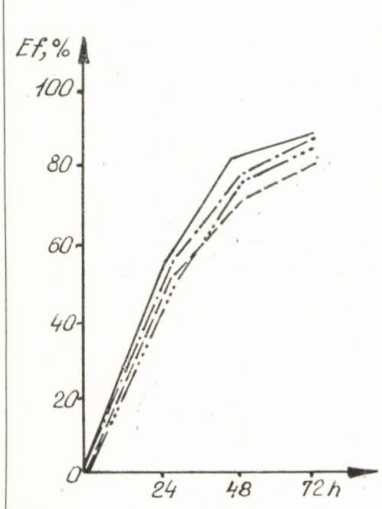


Fig. 3*a*. Eficiența (metoda statică) a 3 g granule tratate la 250°C:
—— VC; ——···—— ON;
—·—·— BM; — — — H.

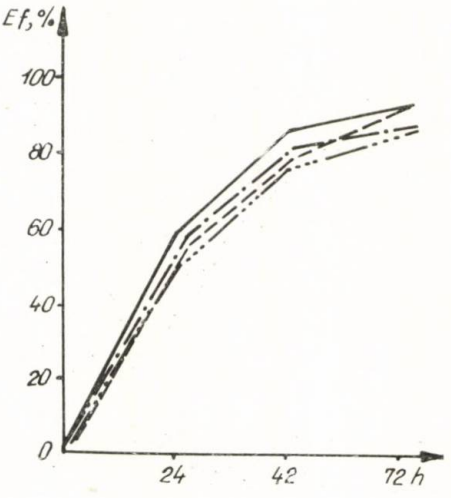


Fig. 3*b*. Eficiențe (metoda statică) a 3 g granule tratate la 400°C:
—— VC; ——···—— ON;
—·—·— BM; — — — H.

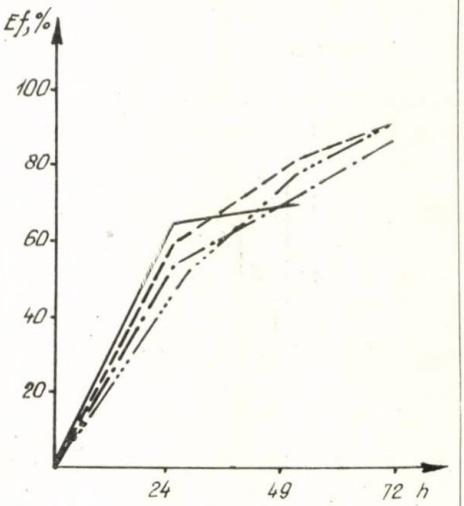


Fig. 3*c*. Eficiența (metoda statică) 3 g granule tratate la 700°C:
—— VC; ——···—— ON;
—·—·— BM; — — — H.

eliberînd-o și activînd în acest mod apa de spălare.

În urma acestei reținere prin fenomenul de adsorbție de suprafață rezultă că, pentru fixarea prin procesul de schimb ionic, cea mai eficace activitate este cea cuprinsă între 400 și 600°C, deoarece la temperaturi mai ridicate eficiența schimbului ionic scade, crescînd în schimb adsorbția de suprafață.

Folosind metoda statică de decontaminare prin contact în funcție de cantitatea de granule și de timpul de contact al acestora cu soluția radioactivă, se poate urmări în diagramele din figurile 2*a*, 2 *b* și 2 *c* și 3 *a*, 3 *b*, 3 *c* faptul că eficiența de decontaminare este proporțională atît cu timpul de contact, cît și cu cantitatea de granule folosite. Astfel, se constată o creștere a eficienței de decontaminare de la 50—60% în primele 24 de ore pînă la 92—93%, după 72—96 de ore.

4. Smit, J. van Rand, Jacob, J. J. Pretoria South Africa Conncil for Scien. and Ind. Res. Nat. Chem. Res. Labor. 1966, p. 5, 2, 117.
5. Hower, E. D., Crouse, J. D. și Brown, K. B. To Using atomic Energy Com. patent S.U.A. 3179503, 1966.
6. Balon, G., Beaudet, C. A. și Piset, J. Euro nuclear Bruxelles, 1966.
7. Lewis, R. R. și Butler, T. A. Lamb. Nucl. bei Eng. 24 MIS 22, 1966.
8. Lambrino, Vl. Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci, **19**, 1966, p. 487.
9. Lambrino, Vl. Compt. Rend Acad. Bulgare Sci. **18**, 1965, p. 751.
10. Lambrino, Vl. Dumitru, Gh. și Tănăsescu, D. În: Bul. Inst. Agr. Med. vet. C. VIII, **31**, 1965.
11. Lambrino, Vl. În: Rev. Chim., **17**, 1966, p. 371.
12. Lambrino, Vl. În: Rev. Chim., București, **18**, 1967, p. 292–295.
13. Lambrino, Vl. și Furnică, Gh. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 491–493.
14. Furnică, Gh. În: Igiena, **14**, 1965, p. 355.
15. Ruyters, A. W. și Aten jr. A. H. W. Amsterdam, Olanda, Inst. Voor, Kernphys, Onderzoek, **12**, nr. 7, 1966, p. 909–915.
16. Kolehmainen, S., Häsänen, E. și Miettinen, J. K. Helsinki, Finland, Univ. Dep. of. Radiochem, **12**, 1966, p. 917.
17. Cupka, S., Petrasova, M. și Carachs, I. Bratislava, ČSR, District Sanitary Epidemiological Station, **21**, 1966, p. 197–201.
18. Ytmagata, N. și Iinuma, T. A. Tokio, Japan, Inst. of Public Health Dep. of Radiological Health, Chiba National Inst. of Radiological Scien. Dep. of Physic, **12**, 1966, p. 901.
19. Popa, S., Lambrino, Vl. și Tănăsescu, D. În: Rev. Chim. **9**,1958,p. 246.
20. Ioanid, G. Mastacan, Gh. și colab. Conf. Genève **15**, 1958, p. 215–218.

L. Baraf

UN MODEL PENTRU HIDRODINAMICA AGITĂRII

Introducere

Hidrodinamica curentului de fluid la amestecare discontinuă în recipiente a fost studiată experimental de numeroşi cercetători. Rushton [1] descrie o metodă de determinare a repartiţiei vitezelor cu ajutorul unor particule trasoare şi dă informaţii asupra repartiţiei vitezelor obţinute cu ajutorul acestei metode. El studiază influenţa turaţiei şi diametrului amestecătorului asupra curgerii, considerînd că aceasta are loc datorită efectului de pompare al agitatorului.

Bigg [4] examinează circulaţia curentului de fluid măsurînd variaţia conductivităţii unui electrolit. Holmes, Vonken, Dekker [5] studiază timpul mediu de circulaţie a unei particule de fluid, analizînd răspunsul la introducerea unui indicator ionic cu ajutorul unei celule conductoare, şi examinează de asemenea dispersarea indicatorului. Marr şi Johnson [6] au studiat liniile de curent în vasul de amestecare, precum şi timpul necesar pentru ca o bucată de material de aceeaşi densitate cu fluidul să parcurgă o linie de curent. Parcelli [7] studiază acţiunea de pompare a amestecătorului elice, observînd modul de fluidizare a unor particule solide. Cercetări asupra repartiţiei vitezelor tangenţiale în vasul de amestecare au fost făcute şi de Gzovskii [8]. Pornind de la studiul formei suprafeţei libere, el a determinat variaţia componentei tangenţiale a vitezei funcţie de distanţa de la arborele amestecătorului pînă la punctul considerat. Din rezultatele obţinute menţionăm observarea unei zone cu diametrul mai mic decît diametrul amestecătorului, în care fluidul se roteşte cu viteză unghiulară constantă. În această zonă, fluidul se roteşte asemănător unui cilindru solid. Peters şi Smith [9] au determinat profilul vitezelor într-un vas de amestecare cilindric cu fund plan, prevăzut cu un amestecător-ancoră. Cercetările au fost efectuate pentru un număr de fluide newtoniene şi vîscoelastice. Curgerea fluidului a fost urmărită prin filmarea unui pat de particule mici de polietilenă şi polistiren. Hyman [16], Chapman şi Holland [14], precum şi Sterbacek şi Tausk [15] fac o trecere în revistă cuprinzătoare a lucrărilor care se ocupă de hidrodinamica curgerii. Materialele publicate privind hidrodinamica curgerii se rezumă în mare majoritate la descrierea rezultatelor experimentale, fără a încerca să se dea o explicaţie asupra modului de repartiţie a vitezelor.

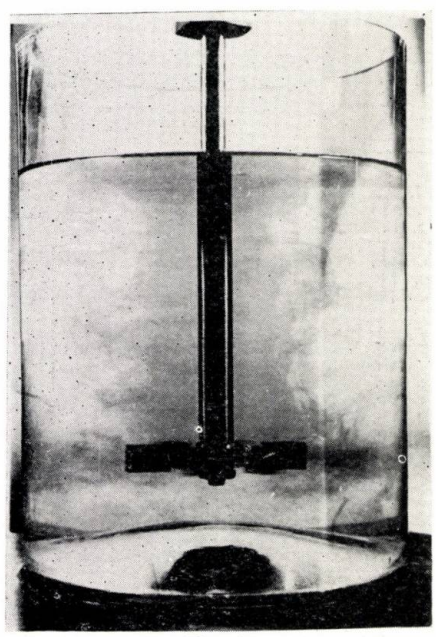


Fig. 1

Din informaţiile multiple privind mişcarea fluidului în vasul de amestecare, cunoscînd rotaţia fluidului în zona centrală a vasului asemănătoare cu a unui dop solid, în cele ce urmează se va încerca să se prezinte un model simplificat, care permite explicarea variaţiei componentelor tangenţiale ale vitezei în zona dopului central, precum şi variaţia tuturor componentelor vitezei în zona dintre baza dopului central şi fundul vasului de amestecare.

Consideraţii teoretice

S-a pornit de la rezultatele obţinute în cursul cercetărilor, care confirmă existenţa unui dop central de fluid, cu o mişcare asemănătoare unui cilindru solid. Cu ajutorul unui dispozitiv cu spiţe palpatoare asemănător cu cel conceput de Gzovskii [8] s-a verificat repartiţia vitezelor tangenţiale în vasul de amestecare. Această metodă însă dă informaţii asupra repartiţiei vitezelor numai în imediata vecinătate a suprafeţei libere a fluidului. Pentru a verifica şi pe altă cale existenţa dopului central s-a procedat după cum urmează: s-a preparat în vasul de amestecare o soluţie de 0,05% NaOH, în care s-a adăugat fenolftaleină. După intrarea în funcţiune a agitatorului s-a trecut la neutralizarea soluţiei, prin injectarea cu ajutorul unei siringi într-un punct fix a unei soluţii de 40% H_2SO_4. Dopul central apare în acest caz foarte clar în evidenţă, ca o zonă centrală neamestecată (fig. 1).

Cunoscînd existența dopului central, se propune următorul model simplificat al procesului hidrodinamic ce are loc în vasul de amestecare:

— Un dop central de fluid care se rotește cu viteza unghiulară constantă.

— Restul fluidului (cuprins între dopul central care se rotește și vasul fix) care se mișcă sub influența acestui dop central.

Examinînd repartiția vitezelor fluidului în vasul de amestecare pe baza acestui model, se constată existența a două zone (fig. 2).

I — zona cuprinsă între baza dopului central și suprafața liberă a fluidului amestecat;

II — zona cuprinsă între baza dopului central și fundul vasului de amestecare.

Pentru zona cuprinsă între baza dopului central și suprafața liberă a fluidului din vas, problema se reduce la mișcarea unui fluid vîscos între un cilindru central (dopul care se mișcă cu viteza unghiulară ω^*) și peretele vasului cilindric.

Pentru rezolvarea acestei probleme se utilizează coordonate cilindrice, alegînd drept axă de simetrie verticală a vasului de amestecare axa OZ.

— Considerăm că avem o mișcare plană între doi cilindrii nelimitați.

— Se neglijează efectul greutății fluidului.

Din condițiile expuse rezultă:

$$v_r = v_z = 0; \tag{1}$$

$$v_t = v(r). \tag{2}$$

Ecuațiile lui Navier-Stokes în coordonate cilindrice devin:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \rho \frac{v^2}{r}. \tag{3}$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{d_v}{d_r} - \frac{v}{r^2} = 0. \tag{4}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0. \tag{5}$$

Prin rezolvarea ecuației (4) se obține pentru v_t expresia:

$$v_t = \frac{C_I}{r} + C_2 r. \tag{6}$$

Deci în prima zonă a vasului de amestecare apar două regiuni:

$$\text{(I)} \qquad 0 < r < \frac{d^*}{2} \quad ; \quad v_t = \omega^* r. \tag{7}$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{d^*}{2} < r < \frac{D_t}{2} \qquad v_t = \frac{C_I}{r} + C_2 r. \tag{8}$$

Valoarea constantelor C_1 și C_2 în ecuația (8) se poate determina prin introducerea condițiilor la limită:

$$r = \frac{d^*}{2} \qquad v_t = \frac{\omega^* d^*}{2}. \tag{9}$$

$$r = \frac{D_t}{2} \qquad v_t = 0. \tag{10}$$

Introducînd condițiile la limită (9) și (10) în ecuația (8), se obțin valorile constantelor C_I și C_2, care,

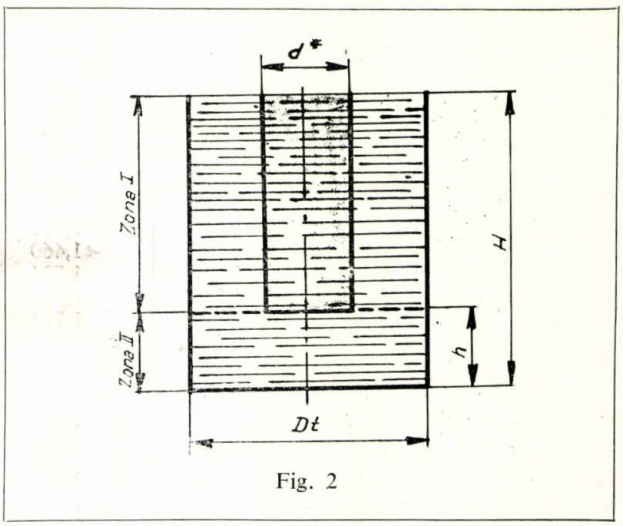


Fig. 2

introduse în ecuația (8), duc la următorul rezultat:

$$v_t = \frac{\omega^* d^{*2} (D^2 - 4r^2)}{4r (D^2 - d^{*2})}. \tag{11}$$

Se va trece în continuare la explicarea repartiției vitezelor în cea de-a doua zonă, cuprinsă între baza dopului central și fundul vasului de amestecare.

Cunoscînd existența dopului central, problema se poate reduce la studiul mișcării de rotație a unui fluid vîscos deasupra unui plan fix. Fluidul se rotește la distanță suficient de mare deasupra planului fix, cu viteza unghiulară constantă ω^*.

Se consideră dopul central suficient de mic în comparație cu diametrul vasului, pentru a nu se ține seama de influența pereților vasului de amestecare. Se consideră deci că dopul central se rotește deasupra planului fix, fiind înconjurat de un volum infinit de fluid. Problema rotației unui fluid deasupra unui plan fix a fost rezolvată matematic pornind de la ecuațiile lui Navier—Stokes în coordonate cilindrice, de U. T. Boedewadt [10], soluția fiind corectată ulterior de A. C. Browning [11].

În continuare se dau rezultatele obținute.

Componentele vitezei sînt:

$$v_r = r\omega^* F(\zeta); \tag{12}$$

$$v_t = r\omega^* G(\zeta); \tag{13}$$

$$v_z = \sqrt{\nu\omega^*} H(\zeta), \tag{14}$$

unde ζ este o variabilă adimensională:

$$\zeta = z\sqrt{\frac{\omega^*}{\nu}}. \tag{15}$$

În tabela 1 se dau valorile numerice ale funcțiilor F, G, H în funcție de ζ, după (11).

Din examinarea rezultatelor se observă următoarele:

— viteza v_z este pozitivă în toate punctele;

— viteza radială v_r la o înălțime mai mare devine pozitivă, deci îndreptată spre exterior, însă în ansamblu predomină curgerea radială către interior.

Pentru a ne face o imagine asupra profilului vitezelor datorită rotației dopului central în zona de sub amestecător, se arată în tabelele 2, 3 și 4 un exemplu de repartiție a vitezelor v_r, v_t și v_z, calculate

Tabela 1

ζ	$F(\zeta)$	$G(\zeta)$	$H(\zeta)$
0	0	0	0
0,5	—0,343	0,382	0,190
1,0	—0,468	0,731	0,614
1,5	—0,437	1,004	1,076
2,0	—0,318	1,175	1,460
2,5	—0,171	1,246	1,704
3,0	—0,038	1,242	1,800
3,5	+0,056	1,192	1,784
4,0	+0,106	1,123	1,702
4,5	+0,117	1,056	1,590
5,0	+0,103	1,003	1,478
5,5	+0,074	0,969	1,390
6,0	+0,041	0,954	1,332
6,5	+0,013	0,953	1,308
7,0	—0,010	0,959	1,304
7,5	—0,020	0,975	1,320
8,0	—0,023	0,990	1,340
8,5	—0,020	1,000	1,364
9,0	—0,013	1,007	1,382
9,5	—0,006	1,010	1,390
10,0	0,000	1,009	1,390
10,5	+0,003	1,007	1,386
11,0	+0,004	1,005	1,382
11,5	+0,003	1,002	1,380
12,0	+0,001	1,000	1,380
12,5	0,000	1,000	1,380
∞	0,000	1,000	1,380

teoretic în funcție de distanța z de la fundul plan al vasului de amestecare și distanța r de la axa de simetrie a vasului la punctul considerat. Vitezele au fost calculate teoretic cu formulele (12), (13) și (14), pentru turația amestecătorului de 205 rot/min și viscozitatea cinematică a fluidului de 100 centistokes. Mărimea vitezei v_z este aceeași la aceeași înălțime de la fundul plan pentru întreaga zonă de sub dopul central.

Se va încerca în cele ce urmează să se dea și o explicație calitativă a apariției cîmpului de viteze descris anterior.

Tabela 2

REPARTIȚIA VITEZEI v_z, cm/s

z mm	v_z cm/s	z mm	v_z cm/s	z mm	v_z cm/s
0	0	6,5	8,3	15	6
1,08	0,9	7,6	8,2	17	6,2
2,16	3	8,6	7,9	19,5	6,4
3,2	5	9,7	7,3	21,6	6,4
4,3	6,7	10,8	6,8	24	6,4
5,4	7,9	13	6,1	26	6,4

La rotația unui dop de fluid înconjurat de un mediu infinit din același fluid se creează un echilibru între acțiunea forțelor centrifuge, care tind să desprindă particulele din zona care se rotește, și acțiunea gradientului de presiune, care tinde să echilibreze aceste forțe. În zona din apropierea fundului plan, datorită frecării fluidului de acesta se produce o încetinire a rotației, care duce la o micșorare a mărimii forțelor centrifuge, în timp ce gradientul de presiune rămîne constant. Se creează un dezechilibru, care are drept consecință apariția în apropierea fundului plan a unei curgeri îndreptate spre arborele amestecătorului. Datorită continuității mediului, fluidul care se îndreaptă spre axa dopului de fluid ce se rotește se îndreaptă apoi în sus, dînd naștere la un curent ascendent (fig. 3).

Se consideră ipoteza rotației unui dop de fluid înconjurat de un mediu infinit din același fluid, valabilă cu suficientă aproximație pentru cazurile obișnuite de amestecare, pentru care diametrul dopului central nu întrece 0,5 din diametrul vasului. Pentru cazurile în care dopul central devine apropiat de diametrul vasului (exemplu: cazul experimentului în condiții speciale întreprins de [12]), nu mai poate fi aplicată teoria expusă din cauza influenței peretelui vasului de amestecare, influență de care nu se ține seama în această teorie.

Tabela 3

REPARTIȚIA VITEZEI v_r, cm/s

r în cm / z în mm	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,08	0	—3,67	7,35	—14,7	—22	—29,4	—36,7	—44	—51,5	—58,8
2,16	0	—5	—10	—20	—30	—40	—50	—60	70	—80
3,2	0	—4,75	—9,5	—19	—28,5	—38	—47,5	—57	—66,5	—76
4,3	0	—4,3	—6,8	—13,6	—20,4	—27,2	—34	—40,8	—47,6	—54,4
5,4	0	—1,8	—3,7	—4,7	—11,1	—14,8	—18,5	—22,2	—25,9	—29,6
6,5	0	—0,41	—0,82	—1,64	—2,46	—3,28	—4,1	—4,92	—5,74	—6,56
7,6	0	+0,6	+1,2	+2,4	+3,6	+4,8	+6	+7,2	+8,4	+9,6
8,6	0	+1,15	+2,3	+4,6	+6,9	+9,2	+11,5	+13,8	+16,1	+18,4
9,7	0	+1,25	+2,5	+5	+7,5	+10	+12,5	+15	+47,5	+20
10,8	0	+1,1	+2,2	+4,4	+6,6	+8,8	+11	+13,2	+15,4	+17,6
13	0	+0,45	+0,9	+1,8	+2,7	+3,6	+4,5	+5,4	+6,3	+7,2
15	0	—0,1	—0,2	—0,4	—0,6	—0,8	—1	—1,2	—1,4	—1,6
17	0	—0,25	—0,5	—1	—1,5	—2	—2,5	—3	—3,5	—4
19,5	0	—0,14	—0,28	—0,56	—0,84	—1,12	—1,4	—1,68	—1,96	—2,24
21,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	+0,04	+0,08	+0,16	+0,24	+0,32	+0,40	+0,48	+0,56	+0,64
26	0	+0,01	+0,02	+0,04	+0,06	+0,08	+0,1	+0,12	+0,16	+0,16

Tabela 4

REPARTIȚIA VITEZEI v_t, cm/s

r, în cm / z, în mm	0	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,08	0	4,1	8,2	16,4	24,6	32,8	41	49,2	57,4	65,6
2,16	0	7,8	15,6	31,2	46,8	62,4	78	93,6	104,2	124,8
3,2	0	10,8	21,5	43	64,5	86	107,5	129	150,5	172
4,3	0	12,6	25,2	50,4	75,6	100,8	126	151,2	176,4	201,6
5,4	0	13,4	26,8	53,6	80,4	107,2	134	160,8	187,6	214,4
6,5	0	13,2	26,6	53,2	79,8	106,4	133	159,6	186,2	212,8
7,6	0	12,8	25,6	51,2	76,8	102,4	128	153,6	179,2	204,8
8,6	0	12	24	48	72	96	120	144	168	192
9,7	0	11,3	22,6	45,2	67,8	90,4	113	135,6	158,2	180,8
10,8	0	10,75	21,5	43	64,5	86	107,5	129	150,5	172
13	0	10,2	20,4	40,8	61,2	81,6	102	244,8	285,6	326,4
15	0	10,3	20,6	41,2	61,8	82,4	103	123,6	144,2	164,8
17	0	10,6	21,2	42,4	63,6	84,8	106	127,2	148,4	169,6
19,5	0	10,8	21,6	43,2	64,8	86,4	108	129,6	151,2	172,8
21,6	0	10,8	21,6	43,2	64,8	86,4	108	129,6	151,2	172,8
24	0	10,97	21,55	43,1	64,7	86	107,7	129,3	151	172,4
26	0	10,97	21,55	43,1	64,7	86	107,7	129,3	151	172,4

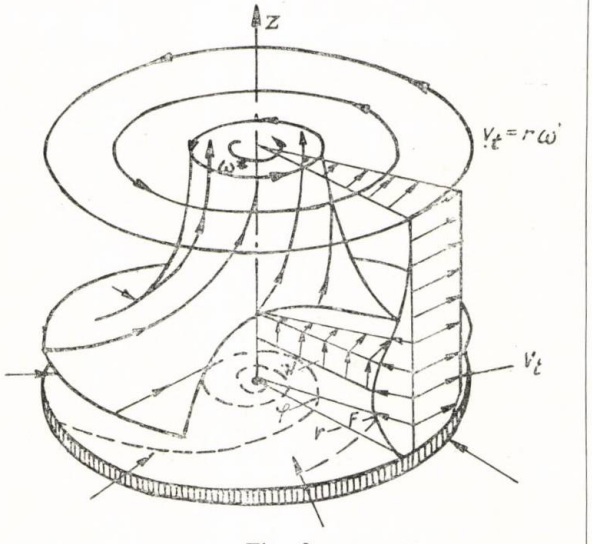


Fig. 3.

Descrierea aparaturii pentru experimentare

Cercetările au fost efectuate pe un dispozitiv de amestecare cu posibilități de variație a turației între 20 și 205 rot/min și o putere maximă utilă de 300 W (fig. 4). Dispozitivul este dotat cu o masă specială, care permite variația continuă a distanței de la amestecător la fundul vasului de amestecare, precum și cu un sistem cu baghete palpatoare pentru măsurarea formei suprafeței libere.

Vasul de amestecare din sticlă, cilindric cu fund plan, cu diametrul $D_t = 210$ mm. Înălțimea fluidului în vas a variat între $(0{,}8 + 1{,}2)\ D_t$.

A mai fost folosit de asemenea un vas paralelipipedic din sticlă cu dimensiunile $100 \times 200 \times 280$ mm.

Au fost utilizate următoarele amestecătoare: amestecător centrifugal cu pale drepte: ⌀ 76 mm; amestecător cu două pale drepte: ⌀ 76, ⌀ 102 și ⌀ 150 mm; amestecător cu două pale înclinate la 45°: ⌀ 76, ⌀ 102 și ⌀ 150 mm; amestecător-ramă: ⌀ 102 și ⌀ 150 mm; amestecător-disc: ⌀ 102 mm.

Substanțele utilizate pentru experimentare: apă distilată, ulei de transformator, glicerină tehnică, sol. 1,5% carboximetilceluloză în apă.

Pentru punerea în evidență a curenților de fluid au fost utilizate particule colorate din material plastic cu densitatea apropiată de cea a fluidelor utilizate, precum și picături de tetraclorură de carbon pentru mediu de amestecare, apă distilată.

Observațiile experimentale prezentate sintetic în paragraful următor privind curgerea în zona de sub amestecător sînt valabile pentru vasul cilindric pentru toată gama de turații a dispozitivului, iar pentru vasul paralelipipedic — numai pentru turații în medie sub 50 rot/min, variabile în funcție de viscozitate.

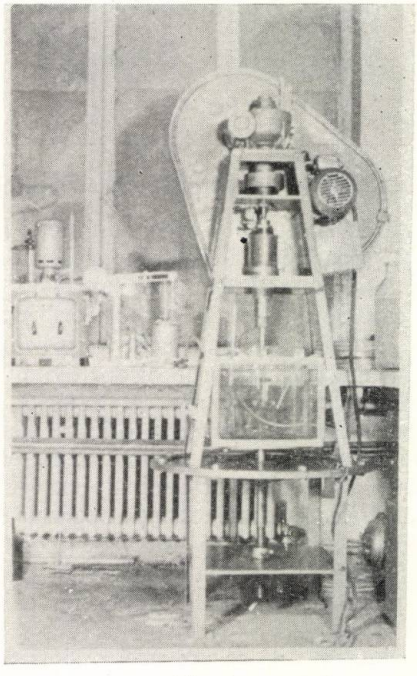


Fig. 4

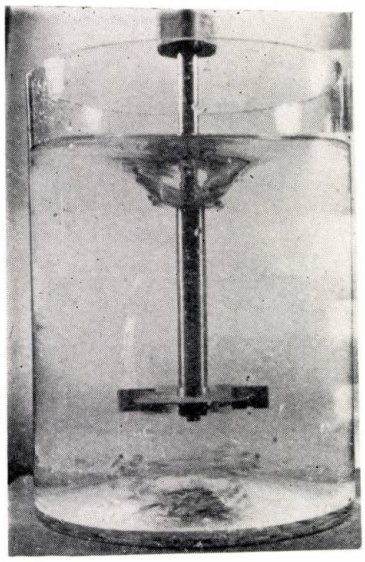


Fig. 5

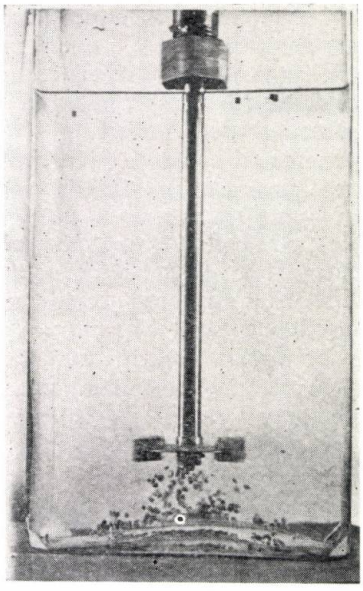


Fig. 6

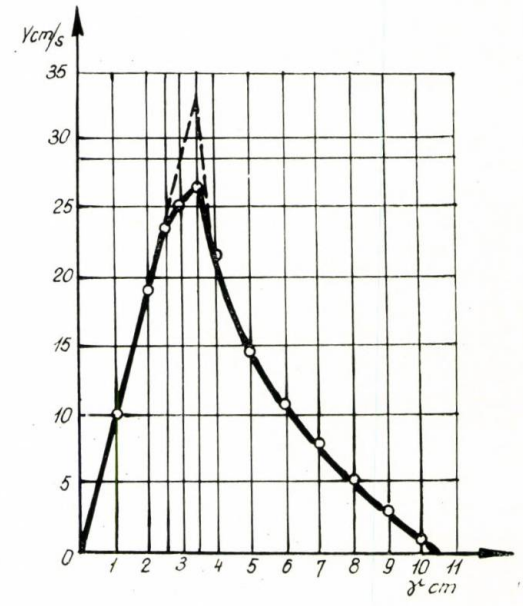


Fig. 7.

Descriere sumară a observațiilor experimentale

Pornind de la studiul formei suprafeței libere, s-a determinat repartiția vitezelor tangențiale în zona cuprinsă între amestecător și suprafața liberă a fluidului care se amestecă. Studiul formei suprafeței libere s-a făcut într-un plan care trece prin arborele amestecătorului, cu ajutorul dispozitivului cu spițe palpatoare și considerîndu-se că, datorită simetriei, forma curbei rămîne aceeași în oricare plan vertical care trece prin axa vasului cilindric. Se constată o concordanță a valorilor determinate experimental cu cele calculate teoretic, cu excepția regiunii de trecere de la dopul central. În figura 7 se indică punctat repartiția vitezei tangențiale calculată teoretic, iar cu linie plină rezultatele obținute pe cale experimentală.

Se prezintă în cele ce urmează o sinteză a observațiilor experimentale care atestă existența unei curgeri în concordanță cu modelul propus pentru zona a II-a, cuprinsă între agitator și fundul vasului de amestecare:

— Existența unui curent ascendent de fluid în regiunea centrală de sub agitator.

— Existența în general a unei repartiții (fig. 5 și 6) a vitezelor în zona a II-a în concordanță calitativă cu cea rezultată din calculele teoretice conform modelului propus. Sînt în curs de executare și determinări cantitative.

— Mărirea intensității curentului ascendent pentru aceeași turație a amestecătorului și viscozități superioare.

— Menținerea repartiției vitezelor pentru toate tipurile de amestecătoare studiate.

— Mărirea intensității curentului ascendent în cazul utilizării carboximetilcelulozei. (În [13] se indică o creștere de două ori a rezistenței la înaintare a acestui fluid în imediata vecinătate a unui perete plan). Intensificarea curentului ascendent cu mărirea în anumite limite a distanței de la amestecător la fundul vasului și micșorarea pînă la anulare la apropierea amestecătorului de fundul vasului.

— Modificarea repartiției vitezelor în zona de sub amestecător la o turație suficient de ridicată, la introducerea unui element perturbator al dopului central. (Exemplu: o șicană cu lățimea $1/10\ D_t$).

— Existența curentului ascendent la fluide vîscoase și nenewtoniene, precum și în cazuri în care componenta axială datorită acțiunii de pompare a agitatorului este în sens invers acestuia.

Concluzii

Observațiile experimentale au dovedit existența unui dop de fluid care se mișcă cu viteză unghiulară constantă, precum și a unui cîmp de viteze similar cu cel determinat prin calculele teoretice, în care se ține seama de influența rotației acestui dop de fluid la o distanță suficient de mare deasupra planului fix.

Modelul prezentat, care presupune vasul de amestecare format din două zone și explică repartiția vitezelor numai ținînd seama de dopul central, negli-

jîndu-se efectul de pompare al agitatorului, apare cu deplină valabilitate ca un caz limită la fluidele foarte vîscoase, pentru care efectul de pompare este atenuat rapid. Acțiunea de pompare a agitatorului este în acest caz limitată doar la o zonă din imediata vecinătate a acestuia.

În celelalte cazuri, în funcție de tipul agitatorului, efectul de pompare poate mări sau micșora componentele v_r și v_z ale vitezei, rezultate conform teoriei dopului central.

Repartiția vitezelor pe baza teoriei dopului central ne permite următoarea explicație: imersarea unui corp străin în vasul de amestecare (teacă de termometru, spărgător de valuri etc.) are o influență de perturbare a dopului central. Modificările suferite de dopul central influențează întreaga repartiție a vitezelor în vasul de amestecare, nu numai a componentelor tangențiale. Această comportare, care pînă în prezent nu a ptutut fi explicată, face atît de complicată obținerea de generalizări teoretice în studiul procesului de amestecare.

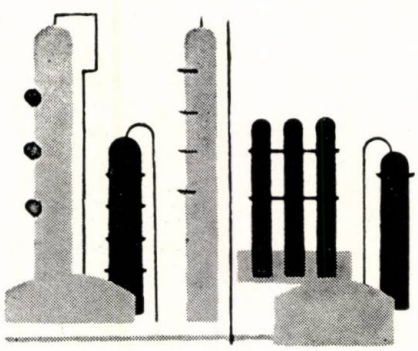
Teoria repartiției vitezelor ținînd seama de dopul central este valabilă numai pentru o distanță suficient de mare a amestecătorului de fundul vasului. Valoarea minimă recomandată 0,15 d^*.

Notații

d — diametrul amestecătorului.
d^* — diametrul dopului central.
ω — viteza unghiulară a amestecătorului.
ω^* — viteza unghiulară a dopului central.
D_t — diametrul vasului de amestecare.
r, t, z — notațiile variabilelor la reprezentarea în coordonate cilindrice
v — viteza;
v_r, v_t, vz — componentele vitezelor pe cele trei axe de coordonate.
ρ — densitate, masă specifică.
ν — viscozitate cinematică.
δ — grosimea stratului limită.

Bibliografie

1. Rushton, J. H. În: Chemical Engng. Progress, **49**, 1953, p. 267.
2. Rushton, J. H. În: Chemical Engng. Progress, **50**, 1954, p. 587.
3. Dankverts, P. V. Genie chimique, 1960, p. 75.
4. Bigg, R. D. În: A. I. Ch. E. Journal, **9**, 1963, p. 636.
5. Holmes, D. B., Vonken, R. M. și Dekker, J. A. În: Chemical Engng. Science, **19**, 1964, p. 201 și p. 209.
6. Marr, G. R. și Johnson, E. F. În: A.I.Ch.E. Journal, **9**, 1963, p. 383.
7. Parcelli. În: Industrial and Engng. Chemistry, **54**, 1962, p. 173.
8. Gzovskii, S. I. În: Himicescoie mașinostroenie, nr. 1, 1960, p. 17.
9. Peters, D. C. și Smith, J. M. În: Trans. Inst. of Chem. Engng., **45**, 1967, p. 360.
10. Boedewadt, U. T. În: Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik, **20**, 1940.
11. Schlichting, H. Boundary Layer Theory. Ed. IV, Mc. Graw Hill Book Company, Inc. New-York, Toronto, London, Verlag G. Braun, Karksruhe, 1960.
12. Christopher, T. H., Huppler, J. D. și Bird, R. B. În: Chemical Engng. Science, **21**, 1966, p. 815.
13. Hermes, R. A., Fredrickson, A. G. În: A.I.Ch.E. Journal, **13**, 1967, p. 253.
14. Chapman, F. S., Holland, F. A., Liquid mixing and processing in stirred tanks. New-York Reinhold publishing corporation, 1966.
15. Sterbacek, Z. și Tausk, P. Mixing in the chemical industry. Pergamon Press. Oxford-London-Edinburgh-New-York.-Paris-Frankfurt.
16. Hyman Daniel Advances in chemical Engineering, 3, New-York, Academic Press, 1962.



E. Dutkai

ASUPRA CALCULULUI COLOANELOR DE RECTIFICARE CU UMPLUTURĂ

În ultimul timp, coloanele de rectificare cu umplutură au primit o utilizare tot mai mare în tehnologia chimică. Cu toate acestea, pînă în prezent încă nu există o metodă de calcul riguroasă a lor.

Motivul îl constituie numărul mare de factori care influențează eficacitatea acestor coloane și greutatea cuprinderii lor în relații matematice.

În mod obișnuit, coloanele de rectificare cu umplutură se calculează folosind noțiunile de « Înălțimea unității de transfer » (H.T.U.) și « Numărul unităților de transfer » (N.T.U.), care se bazează pe o integrare a ecuației schimbului de masă în direcție axială.

Pentru a lua în considerare și efectele unei distribuții radiale mai ales a fazei lichide, se propune în prezenta lucrare folosirea noțiunii de „Maldistribuție", pentru calculul căreia se indică utilizarea soluției ecuației distribuției lichidului într-o coloană cu umplutură.

Ecuația transferului de masă

Se va dezvolta în primul rînd ecuația transferului de masă într-o coloană de rectificare cu umplutură, deoarece aceasta este punctul de plecare al tuturor investigațiilor ulterioare.

Se consideră o coloană de rectificare cu umplutură care lucrează cu vaporizare molară constantă și reflux molar constant.

Se rectifică un amestec binar.

Bilanțul de materiale pentru componentul ușor volatil printr-o secțiune transversală infinitezimală a coloanei este:

$$V\mathrm{d}y = L\mathrm{d}x \tag{1}$$

Folosind teoria filmului dublu [1], se poate scrie ecuația transferului de masă, pentru aceeași secțiune a coloanei:

Pentru fază vapori:

$$V\mathrm{d}y = k_g p_0 (y_i - y)\,\mathrm{d}A = k_g p_0 (y_i - y)\, S.a.\, \mathrm{d}h. \tag{2}$$

Pentru fază lichidă:

$$L\mathrm{d}x = k_l C_0 (x - x_i)\,\mathrm{d}A = k_l C_0 (x - x_i)\, S.a.\, \mathrm{d}h. \tag{3}$$

$$\mathrm{d}A = a\ \mathrm{d}V. \tag{4}$$

$$\mathrm{d}A = a.S.\mathrm{d}h. \tag{5}$$

Fie y^* și x^* fracțiile molare ale vaporilor și ale lichidului în echilibru termodinamic cu lichidul și vaporii cu fracțiile molare x și y. În intervalul P_1 (x^*, y), P_2 (x, y^*), curba de echilibru va fi aproximată prin dreapta [2]:

$$y_i = m\, x_i + n. \tag{6}$$

Din ecuațiile (1), (3) și (6) rezultă:

$$V\mathrm{d}y = \frac{x - x_i}{\dfrac{1}{k_l C_0}}\, a.S.\ \mathrm{d}h. = \frac{y^* - y_i}{\dfrac{m}{k_l C_0}}\, a.S.\ \mathrm{d}h. \tag{7}$$

Folosind o proprietate a proporțiilor, se obține din ecuațiile (2) și (7):

$$V\mathrm{d}y = \frac{y^* - y}{\dfrac{1}{k_g p_0} + \dfrac{m}{k_1 C_0}}\, a.S.\ \mathrm{d}h. \tag{8}$$

Separînd variabilele și integrînd în limitele respective, se obține:

$$\frac{V}{a.S.}\left[\frac{1}{k_g p_0} + \frac{m}{k_l C_0}\right]\int_{y_w}^{y_D} \frac{\mathrm{d}_y}{y^* - y} = \int_0^H \mathrm{d}h \tag{9}$$

sau:

$$\left[\frac{V}{a.S.k_g p_0} + m\frac{V}{L\,aS}\frac{L}{k_l C_0}\right]\int_{y_w}^{y_D} \frac{\mathrm{d}_y}{y^* - y} = H. \tag{10}$$

Chilton și Colburn [3] au denumit integrala $\displaystyle\int_{y_w}^{y_D} \frac{\mathrm{d}_y}{y^* - y}$, nedimensională, „Numărul total de unități de transfer", raportat la faza vapori, și au notat-o cu $(N.T.U.)_{ov}$. Mărimea cuprinsă în paranteză din relația (10) au denumit-o „Înălțimea totală a unității de transfer", raportată la faza vapori și notată cu $(H.T.U.)_{ov}$. Deci:

$$(H.T.U.)_{ov} = \frac{V}{a.S.k_g p_0} + m\frac{V}{L}\frac{L}{k_l C_0\, a.S.} \tag{11a}$$

sau:

$$(H.T.U.)_{ov} = (H.T.U.)_g + m\frac{V}{L}(H.T.U.)_l. \tag{11b}$$

O ecuație similară ecuației (10) se obține folosind concentrațiile componentului volatil din faza lichidă.

Integrala din ecuația transferului de masă (10) se calculează prin integrare grafică. Pentru o exactitate mai mare a calculului, se prezintă în continuare o rezolvare analitică a acestei integrale pentru zona de concentrare a unei coloane de rectificare.

Este cunoscută ecuația lui Fenske:

$$y^* = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)\, x}, \tag{12}$$

ca și ecuația dreptei de concentrare:

$$y - x_D = \frac{L}{V}(x - x_D). \tag{13}$$

Efectuînd înlocuirile necesare în:

$$(N.T.U.)_{ov} = \int_{y_F}^{y_D} \frac{d_y}{y^* - y}, \tag{14}$$

se obține:

$$x = \frac{y + x_D(L/V - 1)}{L/V.}$$

$$y^* = \frac{\alpha y + \alpha x_D (L/V - 1)}{L/V + (\alpha - 1)\, y + x_D (\alpha - 1)(L/V - 1)}$$

$$\int_{y_F}^{y_D} \frac{\mathrm{d}y}{y^* - y} =$$

$$= \int_{y_F}^{y_D} \frac{\mathrm{d}y}{-y^2(\alpha-1) - y[x_D(\alpha-1)(L/V-1) + L/V - \alpha] + \alpha x_D\left(\frac{L}{V} - 1\right)}{(\alpha - 1)\, y - x_D(L/V - 1)(\alpha - 1) + L/V.}$$

$$(N.T.U.)_{ov} =$$

$$= -\int_{y_F}^{y_D} \frac{\left[y + x_D(L/V - 1) + \dfrac{L/V}{(\alpha - 1)}\right] \mathrm{d}y}{y^2 + y\left[x_D(L/V-1) + \dfrac{L/V}{\alpha-1} - \dfrac{\alpha}{\alpha-1}\right] - \dfrac{\alpha x_D(L/V-1)}{\alpha-1}}. \tag{15}$$

Se notează cu:

$$a = \left[x_D\left(\frac{L}{V} - 1\right) + \frac{L/V}{\alpha - 1}\right]. \tag{16}$$

$$b = \left[x_D\left(\frac{L}{V} - 1\right) + \frac{L/V}{\alpha - 1} - \frac{\alpha}{\alpha - 1}\right]. \tag{17}$$

$$c = \frac{\alpha x_D \left(\dfrac{L}{V} - 1\right)}{\alpha - 1} \tag{18}$$

Se obține:

$$(N.T.U.)_{ov} = -\int_{y_F}^{y_D} \frac{(y + a)\, \mathrm{d}y}{y^2 + by - c}. \tag{19}$$

Se face următorul artificiu:

$$y^2 + by - c = y^2 + 2\frac{b}{2} y + \left(\frac{b}{2}\right)^2 - C - \left(\frac{b}{2}\right)^2.$$

$$= \left(y + \frac{b}{2}\right)^2 - q^2, \tag{20}$$

unde:

$$q^2 = c + \left(\frac{b}{2}\right)^2. \tag{21}$$

Deci:

$$(N.T.U.)_{ov} = -\int_{y_F}^{y_D} \frac{(y + a)\, \mathrm{d}y}{\left(y + \dfrac{b}{2}\right)^2 - q^2} \tag{22}$$

Pentru a ajunge la o formă cunoscută de integrală, se face substituția:

$$v = y + \frac{b}{2}, \tag{23}$$

obținînd:

$$(N.T.U.)_{ov} = -\int_{y_F}^{y_D} \frac{\left(v - \dfrac{b}{2} + a\right) \mathrm{d}y}{v^2 - q^2}. \tag{24}$$

Efectuînd integrarea, se obține următorul rezultat:

$$(N.T.U.)_{ov} = \frac{1}{2} \ln \frac{(4y_F^2 + 4b + b^2 - 4q^2)}{(4y_D^2 + 4b + b^2 - 4q^2)} + \frac{b - 2a}{4q} \ln \frac{(2y_D + b - 2q)\,(2y_F + b + 2q)}{(2y_D + b + 2q)\,(2y_F + b - 2q)}. \tag{25}$$

O relație similară acesteia se obține pentru numărul unităților de transfer necesar zonei de epuizare, folosind în locul ecuației (13) ecuația dreptei de epuizare.

Pentru panta curbei de echilibru m care intervine în ecuația (11) se poate lua o valoare medie integrală, obținută din relația lui Fenske (12). Prin derivarea acesteia se obține:

$$\frac{dy^*}{dx} = m = \frac{\alpha}{[1 + (\alpha - 1)x]^2}. \tag{26}$$

Panta medie $\overline{m}$ va fi dată de relația:

$$\overline{m} = \frac{1}{y_D - y_W} \int_{y_W}^{y_D} m\, \mathrm{d}y. \tag{27}$$

Mărimea m fiind o funcție de y, reprezentarea ei grafică se poate realiza prin următorul procedeu: se trasează curba de echilibru și cele două (sau una) drepte de operație; fiecărui punct de pe dreptele de operație îi corespund două puncte pe curba de echilibru, un punct situat pe aceeași verticală și un punct situat pe aceeași orizontală. Mărimea m este panta dreptei care trece prin cele două puncte corespunzătoare.

Reprezentînd pe m în funcție de y, se obține o curbă care se poate integra grafic între limitele y_W și y_D, obținînd integrala din ecuația (27).

În ceea ce privește ecuația transferului de masă (10), trebuie făcute unele observații. Diferența de concentrație $(y^* - y)$ de fapt nu corespunde realității, ea are un caracter fictiv, folosirea ei se datorește imposibilității cunoașterii diferenței reale de concentrație $(y_i - y)$. În cazul că toată rezistența la transferul de masă se găsește în faza vapori, atunci $(y^* - y)$ este reală. Pentru faza lichidă, diferența $(x - x^*)$ este reală cînd toată rezistența se găsește în fază lichidă.

În privința suprafeței specifice a, aceasta constituie aria efectivă a umpluturii și reprezintă o fracție din suprafața ei fizică. Mărimea suprafeței efective depinde de o serie de factori, ca: debitul de udare, reținerea coloanei, proprietățile fizice ale celor două faze, printre care mai ales tensiunea superficială a lichidului, distribuția lichidului, caracteristicile umpluturii etc. M e r s m a n n [4] a dedus pe cale semiempirică, folosindu-se de rezultatele experimentale ale lui J o s h i d a și K o y a n a g i [5], o relație care să permită determinarea suprafeței efective, folosind mărimile menționate.

Relaţia lui Morris [6]

Morris a extins ecuaţia (11a) folosind valorile coeficienţilor parţiali de transfer de masă, determinaţi la absorbţia gazelor. El consideră că suprafaţa udată a umpluturii este constantă în domeniul debitelor de lichid întîlnite în mod normal la distilarea la presiune atmosferică. El admite că suprafaţa umpluturii este totdeauna suficient udată pentru a prezenta caracteristicile determinate la absorbţie. Condiţia este să se lucreze la o fracţie convenabilă din viteza de înec şi la debite de lichid mai mari decît debitul minim de udare (M.W.R.).

Coeficientul de transfer de masă pentru filmul de vapori se calculează cu ecuaţia coeficientului rezultat din coloana standard cu perete udat, care se înmulţeşte cu factorul umpluturii, *Rg*. Coeficientul de transfer de masă obţinut cu ajutorul coloanei cu peretele udat rezultă din ecuaţia:

$$\left(\frac{kg.R.T.}{wg}\,\frac{p_{BM}}{p_0}\right)\cdot\left(\frac{\eta_g}{\rho_l D_l}\right)=0{,}04\left(\frac{wg.d.\rho_g}{\eta_g}\right)^{-0{,}25}. \qquad (28)$$

Deoarece în cazul distilării interfaţa este permeabilă pentru ambii componenţi, raportul p_{BM}/p_0 este egal cu unu.

Viteza vaporilor w_g, din coloană poate fi exprimată cu relaţia:

$$w_g=\frac{V}{S}\cdot\frac{M_g}{\rho_g\varepsilon}. \qquad (29)$$

Admiţînd că cei doi componenţi ai amestecului se comportă în fază vapori ca gaze ideale, se poate scrie:

$$p_o=\frac{\rho_g}{M_g}R.T. \qquad (30)$$

Făcînd înlocuirile necesare, se obţine pentru înălţimea parţială a unităţii de transfer [pentru fază vapori $(H.T.U.)_g$] următoarea expresie:

$$(H.T.U.)_g=\frac{\left(\frac{\rho_g w_g.d.}{\eta_g}\right)^{0,25}\cdot\left(\frac{\eta_g}{\rho_g.D_g}\right)\varepsilon}{0{,}04.\ a.\ R_g.}\cdot \qquad (31)$$

Pentru filmul lichid, coeficientul de transfer se calculează folosind o ecuaţie modificată [6] a acestui coeficient, obţinut în coloana standard cu discuri. Această ecuaţie are forma:

$$k_l=32{,}4\ R_l\left(\frac{\rho_l}{\eta_l}\right)^{0,53}\cdot\ D_l^{0,5}\ 2{,}12^{0,7-n}\left(\frac{L.M_l}{\rho_l a.S.}\right)^{n}\cdot \qquad (32)$$

$n = 0{,}75$ pentru inele Raschig de 1/2 şi 1 ţol şi 0,85 pentru inele Raschig de 2 ţoli. Înlocuind valoarea lui k_1 în relaţia înălţimii parţiale a unităţii de transfer pentru filmul lichid, se obţine:

$$(H.T.U.)_l=\frac{\left(\frac{W}{a}\right)^{1-n}\cdot\ 2{,}12^{n-0,7}}{32{,}4\ R_l(\rho_l/\eta_l)^{0,13}\ D_l^{0,5}}\cdot \qquad (33)$$

S-au notat:

$$C_0=\frac{\rho_l}{M_l} \qquad (34)$$

şi:

$$W=\frac{L.M_l}{S.\rho_l}\cdot \qquad (35)$$

Înlocuind în relaţia (11b) valorile $(H.T.U.)_g$ şi $(H.T.U.)_l$, date de relaţiile (31) şi (33), se obţine pentru înălţimea totală a unităţii de transfer:

$$(H.T.U.)_{ov}=\frac{\left(\frac{\rho_g w_g.d.}{\eta_g}\right)^{0,25}\cdot\left(\frac{\eta_g}{\rho_g D_g}\right)^{0,5}\cdot\ \varepsilon}{0{,}04.\ a\ R_g.}+$$

$$+\,m\frac{V}{L}\cdot\frac{2{,}12^{1-0,7}\cdot\left(\frac{W}{a}\right)^{1-n}}{32{,}4\cdot R_l\,(\rho_l/\eta_l)^{0,53}D_l^{0,50}} \qquad (36)$$

Morris a utilizat această formulă pentru calculul înălţimii unităţii de transfer în cazul rectificării mai multor amestecuri binare. Din rezultatele obţinute se pot trage următoarele concluzii:

— Admiţînd că se poate menţine în mod obişnuit o udare efectivă a umpluturii, valorile $(H.T.U.)_{ov}$ obţinute prin calcul reprezintă circa 65% din valorile recomandate uzual pentru proiectare.

— La inele Raschig mici (1/2 ţoli) se obţine în general o concordanţă mai slabă a valorilor calculate cu cele obţinute experimental.

— Diferenţa dintre valorile calculate şi cele reale este atribuită maldistribuţiei lichidului care afectează eficacitatea coloanei.

— Folosind valori curente pentru gradul de maldistribuţie, s-au obţinut concordante bune între calcul şi rezultatele experimentale.

Maldistribuţia lichidului

Este cunoscut faptul că o distribuţie neuniformă a lichidului are un efect nefavorabil asupra eficacităţii coloanelor cu umplutură. Chiar dacă se realizează iniţial o distribuţie uniformă, aceasta nu se menţine de-a lungul întregului strat de umplutură.

Pentru a caracteriza udarea neuniformă a umpluturii, Mullin [7] a introdus noţiunea de maldistribuţie (Maldistribution). Unul din tipurile cele mai obişnuite de maldistribuţie a lichidului, întîlnite în coloanele cu umplutură în vrac, este „curgerea la perete". Kirschbaum [8] explică aceasta prin aşezarea ordonată a umpluturii, lîngă peretele coloanei rezultînd astfel o secţiune liberă de trecere mai mare. Pentru a reduce acest efect, s-au propus diferite valori ale raportului dintre diametrul coloanei şi cel al umpluturii, raportul minim fiind de 8—12. Dar chiar în aceste condiţii distribuţia lichidului este departe de a fi uniformă.

Plecînd de la premisa că într-o coloană cu umplutură lichidul nu are un debit uniform pe secţiune şi de-a lungul coloanei, respectiv în unele părţi ale secţiunii coloanei curge mai mult lichid decît în altele,

Mullin [7] face următoarele ipoteze simplificatoare:

El consideră coloana împărțită printr-un perete vertical în două secțiuni egale, prin fiecare trecînd jumătate din debitul total de vapori, dar debite diferite de lichid. Se admite că nu există o amestecare a lichidului sau a vaporilor de-a lungul acestui perete fictiv și că în fiecare secțiune distribuția lichidului și a vaporilor este uniformă. Pe baza acestor simplificări se poate defini o mărime a maldistribuției lichidului.

S-a notat maldistribuția cu M_a, ea reprezentînd raportul dintre debitul de lichid în cele două secțiuni fictive ale coloanei:

$$M_a = L_1/L_2 \tag{37}$$

Maldistribuția $M_a = 1$ înseamnă că debitul de lichid este același în fiecare secțiune a coloanei, respectiv există o distribuție uniformă a lichidului. Maldistribuția $M_a = 2$ înseamnă că o secțiune primește de două ori mai mult lichid decît cealaltă și așa mai departe. Fie debitul de vapori care trece prin coloană V și cel de lichid L. Deci raportul total vapori/lichid este:

$$R_{ov} = V/L. \tag{38}$$

Se definește și un alt raport vapori/lichid, R_m, care este media aritmetică a rapoartelor existente în fiecare din cele două secțiuni ale coloanei. Pentru cazul $M_a = 1$, avem $R_{ov} = R_m$.

Fie cele două debite de vapori și de lichid în cele două secțiuni ale coloanei:

$$V_1 + V_2 = V \tag{39}$$

$$L_1 + L_2 = L \tag{40}$$

Fie:

$$V_1 = V_2 \tag{41}$$

și:

$$L_1 = M_a\, L_2.$$

Deci:

$$R_m = \frac{1}{2}\,(V_1/L_1 + V_2/L_2). \tag{42}$$

Făcînd înlocuirile necesare, se obține:

$$R_m = \frac{L}{V} \cdot \frac{(M_a + 1)^2}{4\, M_a}. \tag{43}$$

Introducînd în relația (43) panta m a curbei de echilibru, se obține:

$$m\left(\frac{V}{L}\right)_m = \frac{(M_a + 1)^2}{4\, M_a} \cdot m\left(\frac{V}{L}\right)_{ov}. \tag{44}$$

Revenind la ecuația (36), se va înlocui $m\,\frac{V}{L}$, care corespunde unei distribuții ideale, cu $m\left(\frac{V}{L}\right)_m$, dat de ecuația (44).

Prin aceasta se poate deci cuprinde efectul maldistribuției asupra eficacității coloanei, respectiv asupra înălțimii unității de transfer $(H.T.U.)_{ov}$.

În ceea ce privește însă calculul gradului de maldistribuție, M_a, nici Mullin și nici o altă lucrare nu dă nici o indicație.

Pentru a putea calcula, totuși, valoarea lui M_a, se propune în lucrarea de față utilizarea unei soluții a ecuației diferențiale a distribuției lichidului într-o coloană cu umplutură. Făcînd o analogie cu difuziunea de masă, Cihla și Schmidt [9, 10], ca și Porter și Jones [11], au dedus pe căi diferite următoarea ecuație diferențială, ce reprezintă procesul distribuției lichidului într-o coloană cu umplutură:

$$\frac{\partial W(r,z)}{\partial z} = D\left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial W(r,z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 W(r,z)}{\partial r^2}\right). \tag{45}$$

Cila și Schmidt au rezolvat această ecuație pentru diferite condiții inițiale și o condiție limită, în care admit că peretele coloanei se comportă ca un reflector perfect al lichidului și deci nu se ia în considerare curgerea la perete. Din acest motiv se va folosi soluția dată de Porter și Jones, care se consideră că este mai apropiată de realitate sau mai precis ea corespunde curgerii lichidului la o înălțime teoretic infinită a stratului de umplutură.

Porter și Jones admit că debitul lichidului în direcție verticală pe unitate de suprafață, în umplutura de lîngă perete $W(R_c\, z)$, este proporțional cu debitul de lichid de la perete $V(z)$:

$$W(R_c\, z) = KV(z) \tag{46}$$

sau:

$$W(R_c\, z) = -\,2\pi R_c\, DK \int_{\cdot o}^{z} \left(\frac{\partial W(r,z)}{\partial r}\right)_{r=R_c} dz. \tag{47}$$

Condiția inițială pentru o sursă distribuită uniform a lichidului este redată de:

$$W\ (r,\ o) = W_o \quad \text{pt. } O \leqslant r \leqslant R_c. \tag{48}$$

Debitul total de lichid pe coloană este atunci $\pi.\ R_c^2 \cdot W_o$. A treia condiție limită este aceea a curgerii pe axa coloanei, exprimată prin:

$$\left(\frac{\partial\ W(r,z)}{\partial r}\right)_{r=o} = 0. \tag{49}$$

Rezolvînd ecuația (45) cu condițiile limită date de ecuațiile (47, 48) și (49), Porter și Jones au obținut următoarea soluție:

$$W(r,z) = \frac{W_o}{1+\alpha} - 4\,\alpha\, W_o \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha^2\, q_n^2 + 4\alpha + 4)} \cdot \frac{J_0 \cdot \left(\frac{q_n\, r}{R_c}\right)}{J_0 \cdot (q_n)} \cdot exp\left[-\,q_n^2\,\frac{Dz}{R_c^2}\right]. \tag{50}$$

Revenind la teoria maldistribuției a lui Mullin, se va folosi această relație (50) pentru calculul gradului de maldistribuție $(M_a = L_1/L_0)$.

Se consideră de data aceasta secțiunea tranversală a coloanei împărțită în două suprafețe concentrice egale. Se imaginează în interiorul coloanei un cilindru concentric cu coloana, avînd raza e.

$$e = R_c/\sqrt{2}. \tag{51}$$

Trebuie calculat debitul de lichid L_1 în secțiunea acestui cilindru. Debitul de lichid L_2 din secțiunea inelară exterioară este atunci:

$$L_2 = W_o \cdot \pi R_c^2 - L_1. \tag{52}$$

În acest caz avem pentru M_a (se presupune $L_1 > L_2$):

$$M_a = \frac{L_1}{W_0 \pi R_c^2 - L_1} \cdot \tag{53}$$

Pentru a calcula pe L_1 se face uz de ecuația (50). Debitul de lichid în secțiunea cu raza e va fi:

$$L_1 = 2\pi \int_o^e r W(r, z)\, dr. \tag{54}$$

Rezolvînd această integrală, se obține:

$$L_1 = \frac{W_0}{1+\alpha} \pi e^2 - 8\alpha W_0 R_c e \cdot \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha^2 q_n^2 + 4\alpha + 4)} \cdot$$

$$\cdot \frac{J_1\left(\frac{q_n \cdot e}{R_c}\right)}{J_0(q_n)} exp.\left[-q_n^2 \frac{D_z}{R_c^2}\right]. \tag{55}$$

Pentru a calcula pe L_1 se va folosi valoarea lui z (înălțimea coloanei H) rezultată din ecuația (10), urmînd ca după calculul maldistribuției M_a, să se modifice valoarea $(HTU)_{ov}$ și în final înălțimea coloanei, după ecuațiile (11) și (10).

Concluzii

Pentru a cuprinde matematic influența distribuției neuniforme a lichidului asupra eficacității unei coloane de rectificare cu umplutură, s-a făcut uz de noțiunea de maldistribuție, introdusă în literatură de către M u l l i n.

Pentru un anumit grad de maldistribuție M_a se modifică raportul dintre debitul de vapori și de lichid dintr-o coloană de rectificare cu umplutură conform ecuației (44). Valoarea aceasta modificată a raportului V/L se introduce în expresia înălțimii unității de transfer ($H.T.U.$), dată de ecuațiile (11), realizînd prin aceasta corelarea dintre eficacitate și maldistribuție.

Deoarece în literatură nu există nici un fel de indicații în ceea ce privește calculul gradului de maldistribuție, se propune pentru aceasta integrarea unei soluții a ecuației diferențiale a distribuției lichidului într-o coloană cu umplutură așezată în vrac. Pentru a putea calcula această soluție sînt necesare — în cazul rezolvării date de P o r t e r și J o n e s două constante, D și K, care trebuie determinate experimental pentru fiecare tip și dimensiune de umplutură. Cu toate că, prin folosirea în calcul a gradului de maldistribuție M_a, timpul de calcul necesar se mărește, se consideră că, luînd în considerare efectul distribuției radiale a lichidului asupra eficiacității unei coloane, se realizează o precizie mai mare a calculul și inclusiv toate avantajele care decurg din aceasta.

Notații

A — Suprafața de transfer de masă [m²].
a — Suprafața specifică efectivă a umpluturii [m²/m³].
C_0 — Concentrația molară a componentului ușor în lichid [Kmol/m³].
D — Coeficient de difuziune [m²/s]; fără indice reprezintă coeficientul de distribuție al lichidului [m].
d — Diametrul coloanei standard (cu discuri), egal cu 0,025 m în ecuațiile (28), (31) și (36).
e — Raza unui cilindru interior, concentric cu coloana [m].
$h(H)$— Înălțimea coloanei [m].
$(H.T.U.)$ Înălțimea unității de transfer [m].
kg — Coeficient de transport prin difuziune în stratul limită de vapori [Kmoli/m.²s.].
k_l — Coeficient de transport prin difuziune în stratul limită lichid [m/s].
K — Coeficient de curgere la perete [m^{-2}].
L — Debit de lichid [Kmoli/s].
M — Greutatea moleculară medie [kg/Kmol].
M_a — Maldistribuția lichidului.
m — Panta curbei de echilibru.
n — Constantă [ordonată la origine în ecuația (6)].
$(N.T.U.)$ Numărul unităților de transfer.
p_{BM}— Presiunea parțială medie logaritmică [kgf/m²].
p_0 — Presiunea totală [kgf/m²].
R — Constanta universală a gazelor [kgfm/Kmol.°K].
R_g — Factorul umpluturii pentru faza vapori.
R_l — Factorul umpluturii pentru faza lichidă.
J_0, J_1, Funcții Bessel de speța întîi.
R_c — Raza coloanei [m].
R_m — Media aritmetrică a rapoartelor vapori/lichid în cele două secțiuni fictive ale coloanei.
R_{ov} — Raportul dintre debitul gravimetric de vapori și lichid din coloană.
r — Raza (variabila în coordonate cilindrice).
S — Secțiunea coloanei [m²].
T — Temperatura absolută [°K].
$W(r, z)$ Debitul de lichid pe unitate de suprafață la punctul de coordonate r și z [m³/s.m²].
V — Debitul de vapori [Kmol./s].
$V(z)$— Debitul de lichid la peretele coloanei [m³/s].
w — Viteza vaporilor în coloană [m/s].
x — Concentrația componentului ușor volatil în faza lichidă [% molare].
x^* — Concentrația componentului ușor volatil în faza lichidă în echilibru termodinamic cu y [% molare].
y — Concentrația componentului ușor volatil în faza vapori [% molare].
y^* — Concentrația componentului ușor volatil în faza vapori, în echilibru termodinamic, cu x [% molare].
z — Înălțimea în coordonate cilindrice [m].
α — Volatilitatea relativă; constantă egală cu $1/\pi R_c^2 K$ în ecuațiile (50) și (55).
ρ — Densitatea [kg/m³].
η_l — Viscozitatea [kg/m.s].
ε — Fracția de goluri a umpluturii [m³/m³].

Indici

D — distilat
F — alimentare
W — blaz
g — faza vapori
i — interfața
l — faza lichidă
m — medie
ov — total

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică, II, Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.
2. Ruckenstein, E. Procese bazate pe difuziune. Manualul inginerului chimist, IV, Bucureşti, Ed. tehnică, 1954.
3. Chilton, T. H. şi Colburn, A. P. În: Ind. Eng. Chem., nr. 27, 1935, p. 255.
4. Mersmann, A. În: Chem. Ing. Technik, **37**, nr. 7, 1965, p. 672.
5. Yoshida, F. şi Koyanagi, T. În: Ind. Eng. Chem, nr. 50, 1958, p. 365.
6. Morris, G. A. Proc. Int. Sypos. Distillation, **146**, Inst. Chem. Eng. 1960.
7. Mullin, Y. W. În: Ind. Chem. nr, 33, 1957, p. 408.
8. Kirschbaum, E., Destillier und Recktifiziertechnik, 3 Aufl, Berlin, Springer-Verlag, 1960.
9. Cihla, Z. şi Schmidt. O. În: Collection of Czechoslovakian Chemical Communications, nr. 22, 1957, p. 896.
10. Cihla, Z. şi Schmidt, O. În: Collection of Czechoslovakian Chemical Communications, nr. 23, 1958, p. 569.
11. Porter, K. E. şi Jones, M. C. În: Trans. Inst. Chem. Eng, **41**, 1963, p. 240.
12. Brandt, W. În: Chem. Ing. Techn., **37**, nr. 7, 1965, p. 688.
13. Norman, W. S. Absorbtion, Distillation and Cooling Towers. London, 1961.
14. Grinevici, A. T. şi Bobakov, A. G. În: Himiceskoe maşinostroenie, nr. 2, 1965, p. 14.
15. Edye, E. În: Chem. Ing. Technik, **27**, nr. 11, 1955, p. 651.
16. Klingenspor, A. Dechema Monographien, Bd. 37, Weinheim, 1960, p. 576–578.
17. Brauer, H., Dechema Monographien, Bd. 37, Weinheim, 1960, p. 576–578.
18. Tour, R. S. şi Lerman, F. În: Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., nr. 35, 1939, p. 709.
19. Tour, R. S. şi Lerman, F. În: Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., nr. 40, 1944, p. 79.
20. Sheridan, M. B. şi Donald, M. B. În: Ind. Chem,, nr. 35, 1959, p. 439.
21. Sheridan, M. B. şi Donald, M. B. În: Ind. Chem., nr. 35, 1959, p. 487.
22. Hoftyzer, P. J. În: Trans. Inst. Chem. Eng., nr., 42, 1964, T. 109.

PRIMA CONFERINŢĂ REPUBLICANĂ DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ — IAŞI 18—24 sept. 1968

Între 18 şi 24 septembrie 1968 se vor desfăşura la Iaşi lucrările primei Conferinţe republicane de chimie macromoleculară. Organizată sub egida Academiei Republicii Socialiste România, cu concursul Ministerului Industriei Chimice, Ministerul Învăţământului, Ministerul Petrolului, Ministerul Industriei Uşoare, Ministerul Industriei Forestiere, Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din ţara noastră, această manifestare va prilejui confruntarea celor mai recente realizări în sinteza şi prelucrarea polimerilor.

La această primă manifestare ştiinţifică în domeniul chimiei polimerilor şi-au anunţat participarea numeroşi specialişti din ţară şi străinătate. Cele peste 150 comunicări vor fi prezentate în următoarele secţii:

— Sinteze de monomeri şi de polimeri noi.

— Transformări chimice de polimeri.

— Reacţii de polimerizare şi policondensare.

— Caracterizarea, proprietăţile şi structura polimerilor.

— Tehnologia sintezei şi prelucrării polimerilor.

Cercetători de prestigiu din Anglia, Austria, Cehoslovacia, Franţa, Finlanda, Republica Democrată Germană, Republica Federală a Germaniei, Polonia, Scoţia, URSS etc. vor lua parte la această conferinţă cu peste 50 de lucrări cuprinzînd cele mai diverse preocupări în chimia polimerilor.

Conferinţele plenare care vor avea loc în timpul acestei manifestări ştiinţifice au programat expuneri ale Prof. dr. H. Kämmerer (Modele ale reacţiilor pe matriţe), prof. dr. Gy. Hardy (Cercetări asupra polimerizării în stare solidă a sistemelor de două componente), prof. dr. K. Takemoto (Polimerizarea vinilică iniţiată de carbene şi nitrene), prof. dr. J. W. Breitenbach (Asupra polimerizării proliferante) etc.

Întîlnirile cercetătorilor din Iaşi şi din ţară cu specialişti de peste hotare, discuţiile organizate în jurul problemelor actuale din domeniul sintezei, mecanismelor de polimerizare precum şi din domeniul prelucrării vor oferi participanţilor la conferinţa de chimie macromoleculară prilejul unui valoros schimb de opinii şi experienţă, va da posibilitate afirmării contribuţiei cercetătorilor chimişti din ţara noastră în cea mai tînără ramură a chimiei — aceea a polimerilor.

SCURTE COMUNICĂRI

Graţiela Stănescu şi Olga Rădulescu: **Analiza spectrofotometrică în infraroşu a unor derivaţi tri- şi tetracloruraţi ai benzenului**

Problema dozării izomerilor 1,2,4- şi 1,2,3-triclorbenzen, precum şi dozarea izomerilor 1,2,4,5-, şi 1,2,3,4-tetraclorbenzen este dificilă şi indicaţiile de literatură [1—6] se referă în general la metode spectrofotometrice în ultraviolet sau infraroşu de dozare a acestora.

În această lucrare se descrie o metodă spectrofotometrică în infraroşu de dozare a izomerilor 1,2,3-; 1,2,4-; 1,2,3,4- şi 1,2,4,5-clorbenzen dintr-o serie de produse clorurate. Metoda constă în măsurarea intensităţii benzilor de la 1 200, 576, 608 şi 647 cm^{-1}, caracteristice, respectiv, izomerilor menţionaţi, pe baza unor curbe etalon stabilite anterior pe amestecuri de izomeri 1,2,3-; 1,2,4-; 1,2,3,4;- şi 1,2,4,5-clorbenzen.

S-a lucrat cu spectrofotometrul de infraroşu UR 10 Zeiss — Jena. Probele au fost analizate în soluţie de tetraclorură de carbon, de concentraţie 5—7%, în cuve de 0,039 cm şi 0,0981 cm Kbr. S-a înregistrat intervalul spectral 400—1 300 cm^{-1}. Alegerea benzilor de dozare a fiecărui izomer s-a efectuat pe baza indicaţiilor de literatură [1, 3, 7] în urma unor încercări de verificare.

Pentru determinarea izomerului 1,2,4-triclorbenzen în prezenţa izomerilor 1,2,3-triclorbenzen, 1,2,3,4- şi 1,2,4,5-tetraclorbenzen au fost stabilite curbele de etalonare din figurile 1, 2, 3, 4. Graficele au fost obţinute din măsurarea absorbţiilor de la 576, 1 200, 647 şi 608 cm^{-1}, în funcţie de concentraţia fiecăruia din cei patru izomeri, pe o serie de amestecuri în proporţii variind între 45 şi 90% pentru izomerul 1,2,4-triclorbenzen, 2—12% pentru 1,2,3-triclorbenzen, 10—40% pentru 1,2,3,4-tetraclorbenzen şi 5—20% pentru izomerul 1,2,4,5-tetraclorbenzen, după cantitatea existentă în probele de analizat. Tabela 1 conţine rezultatele obţinute la dozarea izomerului 1,2,4-triclbocenzen dintr-o serie de amestecuri sintetice care conţin şi izomerii 1,2,3-; 1,2,3,4-; 1,2,4,5-clorbenzen.

La dozarea unor produşi cloruraţi în care predomină izomerul 1,2,4-triclorbenzen s-au obţinut rezultatele redate în tabela 2. Eroarea metodei nu depăşeşte ± 3,5%.

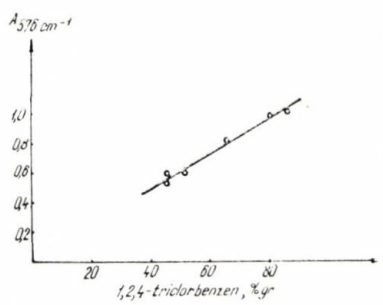


Fig. 1.

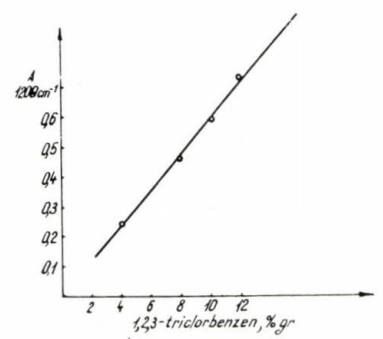


Fig. 2.

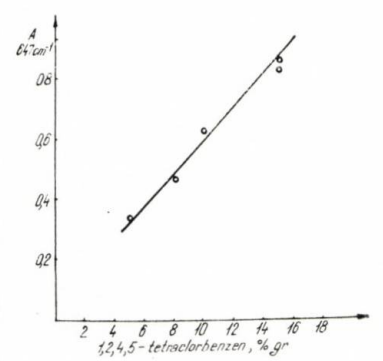


Fig. 3.

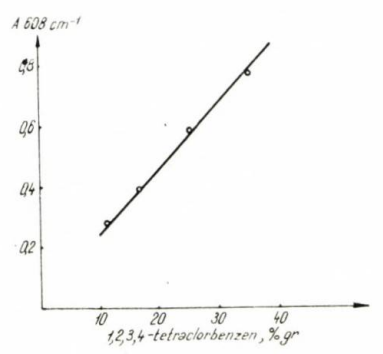


Fig. 4.

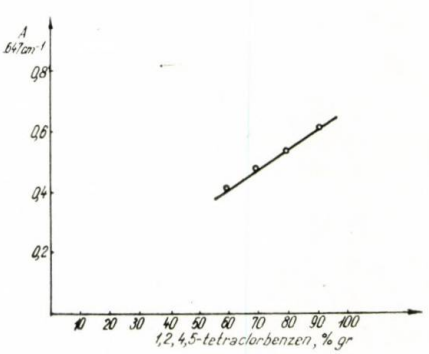


Fig. 5.

Tabela 1

Nr. crt.	1, 2, 4-triclorbenzen		Diferenţa	E, %
	introdus, g	găsit, g		
1	0,294	0,290	—0,004	—1,36
2	0,4514	0,450	—0,0014	—0,31
3	0,600	0,610	+0,010	+1,66

Tabela 2

Nr. crt.	1, 2, 3-TCB, % gr.	1, 2, 4-TCB, % gr.	1, 2, 3, 4,-TCB, % gr.	1, 2, 4, 5,-TCB, % gr.	Total	E, %
1	4,4	50,4	35,2	8,4	98,4	—1,6
2	10,5	56,6	22,5	8,2	97,8	—2,2
3	9,6	79,3	8,8	5,7	103,4	+3,4
4	7,2	85,6	4,5	3,3	100,6	+0,6
5	8,8	67,2	18,5	7,7	102,2	+2,2
6	8,3	80,9	5,6	4,6	99,4	—0,6
7	4,5	76,0	13,6	7,6	101,7	+1,7
8	4,0	69,6	16,9	7,4	97,9	—2,1
9	7,1	76,7	10,2	7,7	101,9	+1,9
10	7,0	76,5	15,2	4,5	103,2	+3,2
11	4,8	67,8	18,3	8,0	98,9	—1,1
12	7,6	66,8	19,3	8,0	101,7	+1,7

Tabela 3

Nr. crt.	Izomer 1, 2, 4, 5- introdus, g	Izomer 1, 2, 4, 5- găsit, g	Diferența	E, %
1	0,150	0,151	0,001	+0,66
2	0,170	0,174	0,004	+2,35
3	0,19	0,188	0,002	—1,05

Tabela 4

Nr. crt.	1, 2, 4, 5- TCB, % gr.	1, 2, 4- TCB, % gr.	Total	E, %
1	96,6	3,8	100,4	+0,4
2	93,4	5,3	98,7	—1,3
3	74,0	26,3	100,3	+0,3
4	90,8	8,5	99,3	—0,7
5	91,7	5,9	97,6	—2,4

Pentru dozarea izomerului 1,2,4,5-tetraclorbenzen în prezența izomerului 1,2,4-triclorbenzen, s-a stabilit curba de etalonare din figura 5. Graficul a fost obținut din măsurarea absorbției la 647 cm^{-1}, caracteristică izomerului 1,2,4,5-tetraclorbenzen, pe o serie de amestecuri de izomeri 1,2,4,5-tetraclorbenzen și 1,2,4-triclorbenzen, în proporție variind între 50—90% și 10—50%, pentru cei doi izomeri respectiv.

În tabela 3 sînt redate rezultatele obținute la dozarea izomerului 1,2,4,5- pe o serie de amestecuri sintetice, care conțin izomerul 1,2,4-triclorbenzen. Eroarea nu depășește ± 2,5%.

Tabela 4 conține o serie de rezultate obținute la dozarea unor produși cloruraţi care conțin în majoritate izomerul 1,2,4,5-.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă spectrofotometrică în infraroșu rapidă de dozare a izomerilor 1,2,4-triclorbenzen și 1,2,4,5-tetraclorbenzen dintr-o serie de produși cloruraţi ai benzenului, pe baza unor curbe de etalonare. Eroarea metodei nu depășește ± 3,5%.

1. Lukdisiewicz, Z. În: Chem. Anal., **11**, nr. 2, 1966, p. 309.
2. Bardenstein, S. B., Dzagacpanian, R. V. și Zetkin, V. I. În: Zavod. Lab., **26**, 1960, p. 167.
3. Kolbasov, V. I., Bardenstein, S. B. și Dzagacpanian, R. V. În: Zavod. Lab. **28**, 1962, p. 446.
4. Matsubara, I. și Anno, T. În: J. Chem. Phys., **24**, 1956, p. 595.
5. Salagi, I. și Mashiko, Y. În: J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **57**, 1954, p. 205.
6. Kiley, L. R. În: Anal. Chem., **29**, nr. 12, 1957, p. 1896.
7. Scherer, J. R. și Evans, J. C. În: Spectrochimica Acta, **19**, nr. 11, 1963, p. 1739.

Victor Părăușanu, Andrei Constantin și Lucia Dima.

O metodă simplă pentru dozarea acidului benzoic și tereftalic dintr-un amestec

Procedeul „Henkel" pentru obținerea acidului tereftalic prin disproporționarea sării de potasiu a acidului benzoic 1 capătă o importanță din ce în ce mai mare în țările care dispun de o cantitate însemnată de toluen. Această extindere are la bază considerente economice importante, deoarece toluenul este de circa trei ori mai ieftin decît *p*-xilenul. Pentru urmărirea desfășurării acestui proces este necesară analiza produșilor de reacție sub formă de acizi sau săruri.

În literatură 2, 4 există informații în privința identificării și dozării acidului benzoic în amestec cu izomerii acidului ftalic prin metoda spectrofotometrică. De asemenea este descrisă și o metodă polarografică 3 pentru determinarea acidului tereftalic în amestec cu izomerii acidului ftalic.

În lucrarea lui I. V. Butina și colaboratorii săi 5 se face analiza acizilor ftalici prin metoda extracției apoase, iar acidul benzoic se îndepărtează prin solvire într-un solvent, fără a se determina cantitativ.

Toate aceste metode, deși sînt valoroase prin tehnicile folosite, nu sînt ușor accesibile pentru un laborator simplu utilat. Autorii prezentei lucrări propun o metodă de analiză simplă și precisă pentru acidul benzoic în amestec cu acidul tereftalic.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe diferența mare de solubilitate a celor doi acizi în apă. Amestecul de acizi se dizolvă într-o asemenea cantitate de apă și la o astfel de temperatură încît pentru unul din acizi se obține o soluție nasaturată, iar pentru celălalt o soluție saturată. Pentru ca eroarea de analiză să fie cît mai mică și pentru a sesiza granița de separare a acidului benzoic de tereftalic, se face o extracție apoasă repetată — a amestecului de acizi — cu cantități mici de apă.

Dozarea acidului benzoic se face prin titrare cu o soluție de NaOH diluată în prezență de fenolftaleină, iar acidul tereftalic se trece în tereftalat de sodiu cu o cantitate bine determinată de soluție de NaOH, excesul de NaOH fiind titrat cu o soluție de HCl în prezență de fenolftaleină.

Aparatura folosită constă dintr-un dispozitiv (fig. 1), care se compune dintr-un vas cilindric sudat la partea inferioară cu un creuzet filtrant *4*. Vasul este termostatat și prevăzut cu un agitator

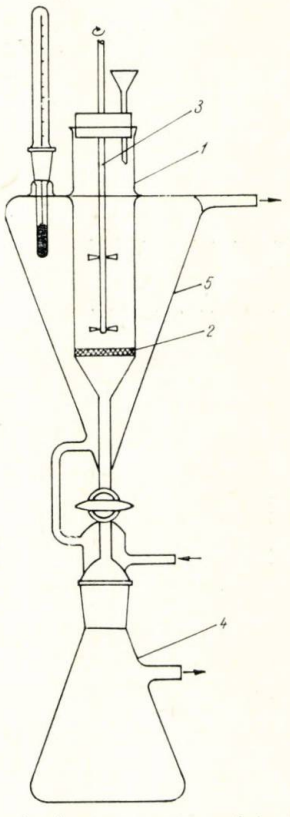


Fig. 1. Aparat pentru solvire — extracție.
1 — Vas cilindric; *2* — frită; *3* — agitator; *4* — vas filtrare; *5* — vas termostare.

elice și cu un vas de filtrare ce se poate racorda la vid.

Pentru titrarea acizilor se folosesc două microbiurete.

Partea experimentală

Pentru analiza amestecului de acizi este necesar să se cunoască solubilitatea lor în apă în funcție de temperatură. Acest lucru ne dă indicații necesare pentru stabilirea cantităților în amestecul luat în lucru.

Solubilitatea acidului benzoic în funcție de temperatură este redată în figura 2.

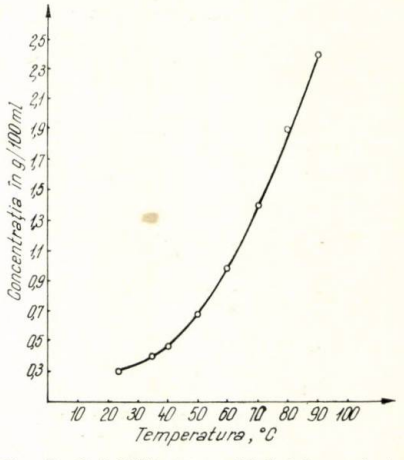


Fig. 2. Solubilitatea acidului benzoic în funcție de temperatură.

Tabela 1

ANALIZA AMESTECURILOR SINTETICE

Nr. prob.	Luat în analiză				ml NaOH 0,5 N pt. titrarea acidului benzoic		Acid tereftalic		Obținut din analiză					
	acid benzoic		acid tereftalic,		extracția		ml NaOH 0,5 N pt. neutralizare	ml.NCl 0,5N pt. titrarea excesului de NaOH	acid benzoic			acid tereftalic		
	g	%	g	%	I	II			g	eroare g	eroare %	g	eroare g	%
1	0,0256	1,96	1,2744	98,04	0,4	0,14	50	19,1	0,0253	—0,0003	1,2	1,2899	+0,0155	1,23
2	0,0777	5,97	1,2221	94,03	1,23	0,17	50	20,5	0,0778	+0,0001	0,1	1,2318	+0,0097	0,78
3	0,1102	10	0,9897	90	1,70	0,2	50	26,7	0,1083	—0,0019	1,7	0,9745	—0,0152	1,53
4	0 3261	25,08	0,9757	74,9	4,99	0,41	50	26,3	0,3218	—0,0043	1,3	0,9759	+0,0002	0,002
5	0,3872	29,78	0,9120	70,22	6,0	0,4	50	27,8	0,3828	—0,0044	1,1	0,9137	+0,0017	0,18
6	0,5207	40,05	0,7803	59,95	8,42	0,21	50	31,2	0,5188	—0,0019	0,3	0,7878	+0,0075	0,96
7	0,6505	50,04	0,6507	49,96	10,0	0,65	50	34,4	0,6420	—0,0085	1,3	0,6550	+0,0043	0,66
8	0,7794	59,95	0,5217	40,05	11,65	1,13	50	37,8	0,7719	—0,0075	0,9	0,5139	—0,0078	1,5
9	0,9121	70,16	0,3969	29,84	11,33	3,46	50	40,6	0,8945	—0,0176	1,9	0,3977	+0,0068	1,74
10	0,8795	79,95	0,2201	20,05	11,98	2,46	20	14,9	0,8732	—0,0063	0,7	0,2192	—0,0019	0,86

Determinarea a decurs în modul următor: cantitatea de acid benzoic (2,4—2,5 g, suficient ca să se formeze o soluție saturată în 100 ml de apă) cîntărită la balanța analitică s-a introdus în vasul cu creuzet filtrant, adăugînd 100 ml de apă, și s-a agitat continuu la temperatura de lucru (70°C), timp de 15—20 min. Soluția saturată care s-a format s-a filtrat și s-a titrat cu o soluție de NaOH 0,5 N în prezență de fenolftaleină.

Solubilitatea acidului tereftalic în apă la 70°C a fost determinată în mod asemănător cu a acidului benzoic și corespunde valorii de 0,0076 g/100 ml.

Ținînd seama de solubilitatea acidului benzoic (fig. 2), s-a ales ca temperatură de lucru 70°C și cantitatea de amestec luată în lucru de 1,1—1,3 g.

Amestecul sintetic cîntărit la balanța analitică s-a introdus în creuzetul filtrant și s-a adăugat 50 ml de apă distilată, creuzetul fiind termostatat la 70°C. Amestecul, după o ușoară agitare timp de 10—15 min, s-a filtrat. Soluția obținută s-a titrat cu NaOH 0,5 N în prezență de fenolftaleină. Extracția s-a repetat de două ori. Pe filtru rămîne componentul greu solubil — acidul tereftalic, care se dizolvă cu un volum determinat de NaOH 0,5 N, formîndu-se sarea de sodiu, iar excesul de NaOH se titrează cu o soluție de HCl 0,5 N, în prezență de fenolftaleină. Cantitatea de acizi din amestec se calculează după relațiile (1) și (2):

Pentru acid benzoic: $AB = V\,a$,

unde:

V este numărul de mililitri NaOH folosiți la titrare în ambele extracții;

a = cantitatea de acid exprimată în grame ce se neutralizează cu 1 ml soluție de NaOH.

$$a = \frac{122 \cdot 40 \cdot N}{40 \cdot 1\,000} = 0{,}122\ N$$

$AB = 0{,}122\ V.N$. N = normalitatea.

Ținînd seama că o dată cu acidul benzoic trece în soluție și o cantitate de 0,0076 g/100 ml acid tereftalic, formula devine:

$$AB = 0{,}122\ V.N - 0{,}0076. \qquad (1)$$

Acidul tereftalic (AT): $AT = V_3KN + 0{,}0076$, (2)

unde: $V_3 = V_1 - V_2$

V_1 este volumul soluției adăugat pentru dizolvarea totală a acidului tereftalic.

V_2 — volumul soluției de NaOH în exces ce se titrează cu soluție de acid clorhidric 0,5 N.

Rezultatele obținute în analiza amestecurilor sintetice sînt prezentate în tabela 1. Din tabelă se vede că eroarea relativă a determinărilor este mai mică de 2%.

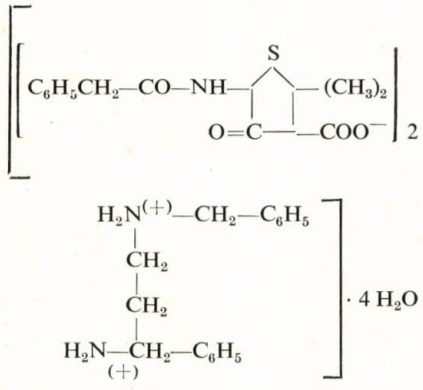
În concluzie, metoda elaborată este destul de precisă, simplă, accesibilă oricărui laborator.

1. Raeke, B. În: Angew. Chem., **70**, nr. 1, 1958, p. 1.
2. Adams M. L. și Swann, M. H. În: Analyt. Chem., **30**, nr. 8, 1958, p. 1 322.
3. Magnard, E. Holl și Ronald, C. Mc. Nutt. În: Analyt. Chem., **32**, nr. 9, 1960, p. 1 073.
4. Filipov, M. P. În: Jur. Vses. Him. Obs. Mendeleeva, nr. 6, 1961, p. 706.
5. Butina, I. V. În: Izvestia Sibirskogo Otdelenia Academii Nauk S.S.S.R, nr. 6, 1962, p. 68.

Elena Aiteanu şi Maria Medianu: **Dozarea benzatinpenicilinei din produsul MOLDAMIN**

MOLDAMIN-ul este o formă injectabilă cu acţiune prelungită, indicat în cazurile în care este necesară obţinerea unui nivel sanguin mai scăzut, dar constant, pe un interval de timp mai lung.

Din punct de vedere chimic, MOLDAMIN-ul este benzatinpenicilină, sarea de *NN'*-dibenziletilendiamină a dibenzilpenicilinei, avînd formula:



În urma unui studiu critic al procedeelor de dozare din literatură 1, 2, 3, 4, în Norma internă a produsului MOLDAMIN 5 s-a prevăzut titrarea cu acid percloric în dioxan a benzatinei, după extragere cu eter. Procedeul fiind destul de laborios, autorii au încercat adaptarea la produsul românesc a metodei de dozare spectrofotometrică, oficializată de farmacopeele americană şi franceză 6, 7.

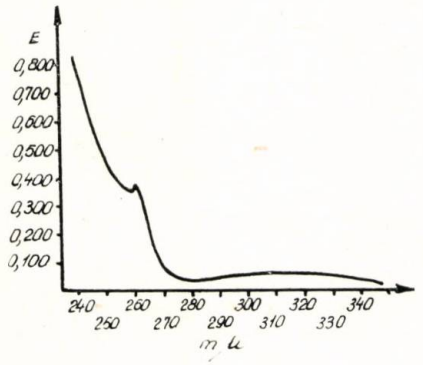


Fig. 1.

Reproducînd procedeul propus de acestea la un spectrofotometru Zeiss V.S.U. 2 P, s-a obţinut curba de absorbţie în U.V. redată în grafic, din care se vede că benzatinpenicilina prezintă în soluţie metanolică un minim la lungimea de undă de 262 mμ, la care se verifică şi legea Lambert-Beer. În tabela 1 sînt redate rezultatele dozării spectrofotometrice la 262 mμ a benzatinpenicilinei în soluţie metanolică.

Deoarece produsul MOLDAMIN conţine, pe lîngă benzatinpenicilină, citrat de sodiu şi lecitină, s-a reprodus acest amestec în cantităţile indicate de Norma Internă şi s-a constatat că, la lungimea de undă de 262 mμ, excipienţii nu interferează absorbţia benzatinpenicilinei, deci procedeul poate fi aplicat la dozarea MOLDAMIN-ului.

Tehnica de lucru este următoarea: se cîntăreşte o cantitate de MOLDAMIN de circa 0,05 g de benzatinpenicilină, se aduce într-un balon cotat de 100 ml, se dizolvă şi se completează la semn cu metanol. Se măsoară extincţia la lungimea de undă de 262 mμ, folosind ca martor metanolul.

$$\text{mg\% benzatinpenicilină} = \frac{e \cdot 100}{E \cdot c},$$

unde:

e este extincţia probei;
E — extincţia specifică a benzatinpenicilinei = 7;
c — concentraţia soluţiei.

Autorii au aplicat acest procedeu la 20 de şarje de MOLDAMIN, la care conţinutul în benzatinpenicilină a variat între 91 şi 99,8%, după cum reiese din tabela 2. Concomitent s-a efectuat pe aceleaşi şarje determinarea conţinutului prin metoda de titrare în mediu neapos, înscrisă în Norma internă a produsului. Deoarece prin această metodă se dozează numai benzatina, cantităţile rezultate au fost transformate în benzatinpenicilină şi incluse în ultima coloană a tabelei. Comparînd datele din ultima coloană cu cele înscrise în coloana 3, se poate constata că există o bună concordanţă între rezultatele obţinute prin cele două metode.

Tabela 1

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A BENZATINPENICILINEI

Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea g	Găsită %	Eroare faţă de medie	Calcul statistic matematic
0,0500	0,0495	99	—0,07	$M = 99,07$
0,0500	0,0497	99,4	+0,33	$S_M = \pm 0,044$
0,0502	0,0497	99	—0,07	
0,0498	0,0491	99,1	+0,03	$S = \pm 0,14$
0,0485	0,0480	99	—0,07	
0,0501	0,0495	98,9	—0,17	$\alpha = 0,95$
0,0500	0,0496	99,2	+0,13	
0,0503	0,0499	99	—0,07	$t_\alpha = 2,26$
0,0500	0,0495	99,1	+0,03	
0,0502	0,0497	99	—0,07	$A = 99,07 \pm 0,10$

Tabela 2

DOZAREA MOLDAMINULUI

Şarja	Dozarea spectrofotometrică		Dozarea în mediu neapos		
	cantitate luată în lucru, g	benzatinpenicilină, %	cantitate luată în lucru, g	benzatin, %	benzatinpenicilină, %
0564033	0,0488	98	0,04734	25,5	97,5
0266005	0,0432	99	0,4891	25,6	98
0766020	0,0456	91	0,5012	24,2	91
0766021	0,0546	96,4	0,5332	25,2	96
0766023	0,0603	93	0,4663	24,7	93,5
0866024	0,0658	94,3	0,4972	24,8	94
0866025	0,0450	96,6	0,4680	25,2	96
0866026	0,0635	94,4	0,5584	25,0	95
0866027	0,0472	99,8	0,4298	25,85	99,25
0866028	0,0513	99,3	0,4780	25,95	99,75
0866029	0,0496	99,6	0,3640	25,85	99,25
0866030	0,0502	94	0,4671	24,82	94,1
0866031	0,0548	94	0,4592	24,8	94
0866032	0,0482	98	0,4697	25,6	98
0866033	0,0576	97,4	0,3998	25,4	97
0866034	0,0504	93	0,4913	24,7	93,50
0866035	0,0466	98	0,5112	25,52	97,6
0866036	0,0482	95	0,3891	25,12	95,5
0866037	0,0478	97	0,4864	25,28	96,4
0766022	0,0565	91	0,4575	24	90

Concluzii

Comparativ cu titrarea în mediu neapos, procedeul de dozare spectrofotometrică prezintă un coeficient mai ridicat de precizie, o simplificare a operaţiilor şi o mare rapiditate de execuţie.

1. * * * Farmacopeea austriacă, 1, 1960, p. 374
2. * * * Farmacopeea britanică, 1963, p. 85.
3. * * * Ann. Pharm. Franc., XIX nr. 11, 1961, p. 702.
4. Florea, V. şi Medianu, M. În: Farmacia, nr. 2, 1966, p. 81.
5. * * * Norma internă 2918/1965.
6. * * * Farmacopeea americană, ed. XVI, 1960, p. 499.
7. * * * Farmacopeea franceză, 1965, p. 172.

V. Stoicescu, C. Ivan şi H. Beral: **Aplicarea metodei culometrice în controlul medicamentelor. II. Dozarea hidrazidei acidului izonicotinic din comprimate**

Hidrazida acidului izonicotinic, produs condiţionat sub formă de comprimate a 0,10 g, figurează în *F.R.*, VIII [2] şi *Farm. Brit*, 1963 [1]. Metodologia analitică oficializată pentru dozarea acestui produs se bazează pe procedee laborioase, ca: oxidarea substanţei în mediu acid, bromatometric, cu titrarea excesului de Br iodometric (F. Brit, 1963), sau încălzirea cu reflux şi apoi dozarea în mediu neapos a substanţei (*F,R.*, VIII). Pe baza unor indicaţii din literatură [3, 4] şi [5], cît şi a experimentărilor efectuate, s-a considerat că dozarea mai rapidă a acestui produs, care permite determinarea unor cantităţi mici de substanţă, de ordinul 10^{-4} g, se poate realiza prin aplicarea metodei culometrice la intensitate constantă.

Principiul metodei: constă în oxidarea hidrazidei acidului izonicotinic la acid izonicotinic cu brom generat electrolitic, ştiut fiind că între cantitatea de substanţă analizată şi cantitatea de electricitate care a trecut prin sistem există o relaţie de proporţionalitate. Determinarea punctului de echivalenţă s-a făcut pe calea amperometrică, cu doi electrozi de platină polarizabili la 200 mV.

Partea experimentală

Reactivi necesari:

— soluţie de bromură de potasiu 1,2% (0,1 M);
— soluţie de acid clorhidric 10%.

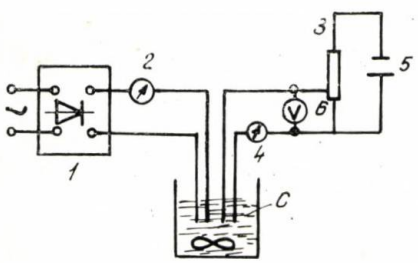


Fig. 1. Schema de lucru:
1 — redresor de curent; *2* — miliampermetru; *3* — divizor de potenţial; *4* — microampermetru; *5* — acumulator; 2v; *6* — voltmetru; *C* — celula de titrare.

Aparatura

Tehnica de lucru: Se pulverizează şi se omogenizează o cantitate de cinci comprimate, din care se cîntăreşte exact o cantitate de pulbere corespunzătoare la 0,1 g HIN şi se aduce cantitativ, într-un balon cotat de 100 ml cu apă, realizînd o concentraţie de 0,001 g/ml; se agită, se lasă să se depună şi din lichidul limpede se măsoare exact 1 sau 2 ml direct în celula de electroliză; se adaugă 20 ml de soluţie bromură de potasiu 1,2% şi 5 ml de acid clorhidric 10%. Se introduc cei patru electrozi în soluţie şi se reglează intensitatea de lucru la 25 mA. Se închide circuitul electric, sincronizat cu declanşarea cronometrului, şi se urmăreşte la microampermetru sfîrşitul reacţiei, marcat de creşterea intensităţii curentului electric. În acest moment se întrerupe circuitul sincronizat cu oprirea cronometrului.

Calculul se face după formula $I \times T \times Eq$, electrochimic. 1 culomb corespunde la 0,0003554 g HIN, adică:

$$\frac{E}{96\,500} = \frac{Echiv.\ chimic}{96\,500} = \frac{34{,}29}{96\,500} =$$

$$= 0{,}0003554 \text{ g HIN.}$$

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Discuţii

În prezenţa bromului generat electrolitic, în celula culometrică are loc oxidarea hidrazidei izonicotinice la acid izonicotinic, conform reacţiei:

$$RCONHNH_2 + 2\ Br_2 + H_2O =$$

$$= RCOOH + H_2 + 4HBr.$$

În titrările culometrice cu brom, în apropierea punctului de echivalenţă, în circuitul amperometric se observă o variaţie a curentului, marcată iniţial printr-o slabă creştere, apoi se înregistrează un minim, după care are loc o creştere bruscă, care indică apariţia bromului molecular în exces.

Intensitatea curentului electrolizei condiţionează durata unei determinări. O intensitate prea mare poate provoca scăderea randamentului electrochimic, datorită vitezei prea mici a reacţiei de oxidare faţă de cantitatea de brom generată electrolitic, de unde ar rezulta erori. Lucrînd cu intensităţi de curent între 10 mA şi 50 mA, s-a putut observa că randamentul de curent este cantitativ la intensitatea de 25 mA pentru cantităţi de 0,001g şi 0,002 g de produs luat în lucru; menţinînd această intensitate, s-a urmărit influenţa variaţiei concentraţiei acidului şi a electrolitului, constatîndu-se că pentru aceleaşi cantităţi luate în lucru — 20 ml de soluţie bromură de potasiu 0,1 M şi 5 ml de soluţie acid clorhidric 10% — are loc reacţia de oxidare în condiţii reproductibile.

S-au efectuat de asemenea determinări în prezenţa indicatorului roşu de metil, la care s-a urmărit vizual punctul de echivalenţă al reacţiei, concomitent cu indicaţia amperometrică. În aceleaşi condiţii de lucru, la apariţia bromului liber indicatorul se decolorează. Rezultatele obţinute prin indicaţia vizuală se suprapun cu cele obţinute prin indicaţia amperometrică.

Concluzii

S-a aplicat metoda bromoculometrică la intensitate constantă pentru dozarea HIN în comprimate a 0,10 g, lucrînd pe o cantitate de 0,001 g şi 0,002 g, durata unei determinări este de 3—4 min, prezentînd avantaje faţă de determinările volumetrice, care sînt mult mai laborioase şi cu o durată de 30—40 min.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA DOZAREA CULOMETRICĂ A HIDRAZIDEI ACIDULUI IZONICOTINIC DIN COMPRIMATE A 0,10 G

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, mg	*I* mA	*T* s	Cantitatea găsită, g/comprimat	Eroare la % faţă de media rezultatelor
1	1	25	111	0,0985	+0,5
2	1	25	110	0,0980	—
3	1	25	109	0,0975	+0,5
4	1	25	111	0,0985	+0,5
5	1	25	112	0,0990	+1
6	1	25	109	0,0975	—0,5
7	2	25	221	0,0982	+0,2
8	2	25	220	0,0980	—
9	2	25	223	0,0990	!+1
10	2	25	222	0,0984	+0,4
11	2	25	223	0,0990	+1
12	2	25	219	0,0977	—0,3
			Media ...	0,0980	

1. * * * În: Farm. Brit., 1963.
2. * * * În: Farm. Română, VIII.
3. Patriarche, G. În: Journal de pharmacie de Belgique, **19**, nr. 7—8, 1964, p. 299.
4. Krivis, A. F., Gazda, E. S., Supp. C. R. şi Kipur, P. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1 955.
5. Olson, E. C. În Anal. Chem., **32**, 1960, p. 1 545.

Gh. Balica, S. Simion şi V. Păun: **Aplicaţiile noi ale N-bromacetamidei în analiza organică. II. O nouă metodă pentru dozarea compuşilor nesaturaţi în butanolul tehnic de sinteză**

Metodele de determinare a compuşilor nesaturaţi sînt foarte numeroase şi variate. Cîteva dintre acestra ca: metoda Hübl [1], Wijs [2] şi Hanus [3] au găsit o aplicare mai mare în determinarea multor compuşi nesaturaţi.

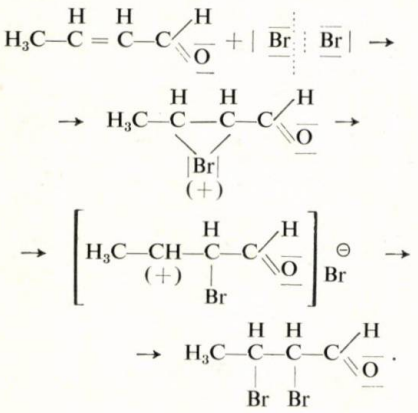
Relativ recent Jantscheff [5] a utilizat N-bromsuccinimida pentru determinarea compuşilor nesaturaţi din acizii graşi. Utilizarea N-bromsuccinimidei în acest scop nu se poate preconiza deoarece metoda nu este economică; s-a încercat să se instituie o metodă comodă, economică şi precisă pentru dozarea compuşilor nesaturaţi în butanolul tehnic, prin utilizarea sistemului N-bromacetamidă — bromură de potasiu propus şi pentru dozarea acidului formic în acidul acetic [6].

Reacţiile chimice care au loc sînt următoarele:

$$H_3C{-}\underset{\underset{|O|}{\|}}{C}{-}NH{-}Br + KBr + HCl =$$

$$= H_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + Br_2 + KCl.$$

Bromul elementar eliberat în urma sistemului redox adiționează la dubla legătură după următorul mecanism electronic: (7)



Excesul de brom elementar se titrează iodometric în modul cunoscut.

Reactivii necesari

1. Soluția apoasă de N-bromacetamidă — bromură de potasiu 0,1 n care se obține prin dizolvarea a 14 gr, N-bromacetamidă — bromură de potasiu la 1000 ml de apă distilată.
2. Tiosulfat de sodiu 0,1 n cu factorul stabilit în iod cu bromat de potasiu 0,1 *n*.
3. Iodură de potasiu soluție 20%.
4. Acid clorhidric 5 n.
5. Soluție de amidon 1% proaspăt preparată.

Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer de 200 ml cu dop rodat se cîntăresc la balanța analitică 5 ml. de soluție N-bromacetamidă — bromură de potasiu; se adaugă 0,5 ml butanol tehnic, se cîntărește din nou, și se adaugă repede 5 ml HCl 5 n. După o răcire la 0°C (cu ghiață) timp de 5 minute, se adaugă 6 ml soluție de iodură de potasiu 20%, se menține la întuneric și la temperatura camerei timp de 5 minute, după care iodul pus în libertate se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 n în prezență de amidon. Titrarea se efectuează cu o microbiuretă de 5 ml. În paralel se face o probă-martor.

Calculul metodei

$$\%\ \text{Aldehidă crotonică} \frac{(a-b)\cdot f\cdot 0{,}0035\cdot 100}{g} \qquad (I)$$

unde:

- *a* este cantitatea de tiosulfat de sodiu 0,1 *n*, utilizată pentru proba martor, în ml;
- *b* — cantitatea de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* utilizată pentru proba cu butanol tehnic, în ml 0,0035 g aldehidă crotonică corespunde la 1 ml tiosulfat de sodiu 0,1 n;
- *g* — cantitatea de butanol tehnic luat în lucru, în g.

În paralel, pe o probă de butanol tehnic s-au efectuat dozări de compuși nesaturați prin metoda cu bromat-bromură de potasiu indicată în literatură la dozarea aldehidei crotonice (4). Rezultatele sînt indicate în tabela 1.

Pe același butanol s-au efectuat dozări de aldehidă crotonică prin metoda cu N-bromacetamidă — bromură de potasiu.
Rezultatele sînt redate în tabela 2 *a* și *b* din cele 2 tabele au semnificația din formula de calcul (1).

Prelucrarea rezultatelor analitice (8)

Prin metoda cu bromat-bromură s-au obținut următoarele rezultate:

Tabela 1

Nr. crt.	Butanol tehnic luat în lucru, g	$Na_2S_2O_3$ 0,1 n a ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 n b ml	f $Na_2S_2O_3$ 0,1 n	Aldehidă crotonică, %	Media aritmetică, %
1	0,4086	2,94	1,99	1,0153	0,818	0,808%
2	0,4089	2,94	2,01	1,0153	0,808	
3	0,4149	2,94	2,0	1,0153	0,801	
4	0,4129	2,94	2,0	1,0153	0,805	
5	0,4914	2,94	1,82	1,0153	0,800	
6	0,4991	2,94	1,80	1,0153	0,806	
7	0,4853	2,94	1,82	1,0153	0,815	
8	0,4979	2,94	1,80	1,0153	0,808	
9	0,4990	2,94	1,79	1,0153	0,813	
10	0,4899	2,94	1,82	1,0153	0,807	

Tabela 2

Nr. crt.	Butanol tehnic luat în lucru, g.	$Na_2S_2O_3$ 0,1 n a ml	$Na_2S_2O_3$ 0,1 n b ml	f $Na_2S_2O_3$ 0,1 n	Aldehidă crotonică determinată prin metoda $KBrO_3$—KBr. %	Aldehidă crotonică găsită, %	Eroare absolută, S	Eroare relativă, %
1	0,4838	3,14	2,04	1,0153	0,808	0,803	—0,005	—0,62
2	0,4793	3,14	2,03	»	1,153	0,817	+0,009	+1,1
3	0,4873	3,14	2,02	»	1,153	0,811	+0,003	+0,40
4	0,4883	3,14	2,01	»	1,153	0,817	+0,009	+1,1
5	0,4821	3,14	2,03	»	1,153	0,813	+0,005	+0,60
6	0,4861	3,14	2,03	»	1,153	0,806	—0,002	—0,25
7	0,4853	3,14	2,02	»	1,153	0,815	+0,007	+0,90
8	0,4953	3,14	1,99	»	1,153	0,818	+0,010	+1,20
9	0,4909	3,14	2,0	»	1,153	0,819	+0,011	+1,40
10	0,4793	3,17	2,07	»	1,153	0,809	—0,001	—0,20

Media aritmetică $\overline{X} = 0{,}808\%$.
Dispersia de selecție $S^2 = 2{,}20\cdot 10^{-5}$
Eroarea medie pătratică a unei determinări: $S = 3{,}2.10^{-3}$
Eroarea medie pătratică S a mediei de selecție: $S\overline{X} = 1{,}48\cdot 10^{-3}$.
Pentru $P = 95\%$; $K = 10-1 = 9$; $t_{95\%} = 2{,}26$
$\varepsilon = t\,S\overline{X} = 2{,}26 \cdot 1{,}48\cdot 10^{-3} = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$
După metoda cu N-bromacetamidă —bromură de potasiu s-au obținut următoarele rezultate:
Media aritmetică $X = 0{,}812\%$.
Dispersia de selecție $S^2 = 3{,}0\cdot 10^{-5}$.
Eroarea medie pătratică a unei determinări $S = 3{,}3\cdot 10^{-3}$.
Eroarea medie pătratică a mediei de selecție $S\overline{X} = 1{,}39\cdot 10^{-3}$.
Pentru $P = 95\%$; $K = 10-1 = 9$; $t_{95\%} = 2{,}26$.
$\varepsilon = t \cdot SX = 2{,}26\cdot 1{,}49\cdot 10^{-3} = 3{,}17\cdot 10^{-3}$
Rezultă așadar că dozarea compușilor nesaturați din butanolul tehnic este o metodă exactă.

Concluzii

S-a instituit o metodă nouă, rapidă și precisă pentru determinarea compușilor nesaturați din butanolul tehnic de sinteză. Durata unei determinări nu depășește 15 minute. Este de asemenea o metodă comodă și economică, întrucît reactivul se poate prepara în orice laborator uzinal. Metoda ar putea fi aplicată și la determinarea compușilor nesaturați din uleiuri vegetale, la dozarea diverselor hidrocarburi nesaturate obținute în industria petrochimică, etc.

1. *a.* H ü b l l, V. Dinglers Polytech. J 1884, 253, 281.
b. T ă n ă s e s c u, I. și I o n e s c u, M. Lucrări practice de chimie organică. Analiza cantitativă organică 2 p. 162. Ed. tehnică, București, 1957.
2. *a.* A w i j s, S. S. În: Z. Angew. Chem. Ges. 11, 1898, 291.
b. A s h w o r t h, M. R. F. În: Titrimetric Organic analysis Part. II Indirect Methods 1965, p. 518 până la 597 Interscience Publishers New-York—London—Sydney.
3. *a.* H a n u s, I. Z. În: Untersuch. Nahr u Gemüse 4, 1901 p. 913.
b. P e s e z, M. și P o i r i e r, P. Méthodes et Réactions de L'analyse Organique I p. 154—157, Paris Masson et C Editeurs 1952.
c. A l b e r t, F. și G r e f f, C. Analiza Chimică Organică Ed. tehnică, București, 1962.
4. B e l l e n, Z. și B e l l e n, N. În: Chem. Anal. (Warșaw 4, 19 1959).
5. J a n t s c h e f f, A. Nahrung 3., 153 1959.
6. B a l i c a, G. P i s c a t i, V. și S i m i o n, S. Aplicațiile noi ale N-bromacetamidei în analiza organică. Nota I. sub tipar.
7. *a.* H a n s B e y e r, Lehrbuch der organischen Chemie 9 Auflage p. 45—46. Georg. Thieme Werlag Leipzig 1962.
b. H e n i z B e k e r, Einführung in die Elektronentheorie Organisch Chemischer Reactionen Veb Deutscher Werlag der Wissenschoften Berlin 1965 p. 335.
8. C a n d i n L i t e a n u Chimie Analitică Cantitativă Ediția 4 Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București, 1964 p. 1—19.

Cronică

Din activitatea C.N.I.T.

Automatizarea în chimia analitică

În zilele de 24 şi 25 mai 1968 a avut loc la Piatra-Neamţ a treia consfătuire pe ţară a chimiştilor analişti, „Automatizarea în chimia analitică", organizată de Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice şi Ministerul Învăţământului, ca urmare a sarcinii trasate de cea de-a doua consfătuire a chimiştilor analişti ţinută în 1966.

Scopul consfătuirii a fost realizarea unui larg schimb de experienţă între chimiştii analişti din diversele ramuri ale economiei în care chimia analitică contribuie din plin la realizarea sarcinilor ce stau în faţa acestor ramuri. De asemenea, consfătuirea a urmărit ca participanţii să ia cunoştinţă de rezultatele lucrărilor efectuate în laboratoarele de chimie analitică din ţară, în vederea îmbunătăţirii şi uşurării muncii analiştilor şi cunoaşterii performanţelor unor aparate moderne de analiză realizate de tehnica mondială.

De asemenea, s-a urmărit să se intensifice contactele personale între analiştii diverselor sectoare de activitate şi să se lărgească cercul de specialişti care activează în Comisia de specialitate a chimiei analitice din cadrul secţiei de chimie CNIT.

Tema aleasă pentru consfătuire — automatizarea în chimia analitică — exprimă în primul rînd tendinţa foarte actuală, manifestată pe plan internaţional, de a se găsi metode de analiză care să permită controlul rapid şi eficient al producţiei. Această tendinţă trebuie accentuată şi încurajată din toate punctele de vedere şi la noi în ţară şi în acest sens s-a apreciat consfătuirea, chiar dacă nu toate lucrările prezentate au fost legate direct de automatizare.

La consfătuire au participat peste 300 de specialişti şi au fost prezentate şapte referate de sinteză şi 55 de comunicări originale. Lucrările s-au desfăşurat în şedinţe plenare în cadrul a două secţii: „Automatizarea în chimia analitică" şi „Metode moderne de analiză".

În cuvîntul de deschidere, ing. A. Constantinescu, director tehnic în Ministerul Industriei Chimice, a relevat necesitatea acordării unei atenţii deosebite dezvoltării chimiei analitice, introducerii analizelor instrumentale şi automatizării analizelor. Perfecţionarea tehnologiilor chimice, dezvoltarea cercetării în orice domeniu impun îmbunătăţirea şi modernizarea chimiei analitice, care trebuie să fie în pas cu progresul tehnic caracteristic celorlalte sectoare. De asemenea, a arătat importanţa legăturilor strînse care s-au realizat şi sînt în continuă extindere între catedrele de specialitate din învăţămîntul superior, institutele departamentale şi laboratoarele uzinale, călăuziţi de ideea că printr-o susţinută muncă ştiinţifică în domeniul chimiei analitice se va putea sprijini activ munca în producţie. Totodată a subliniat necesitatea cuprinderii în munca comisiei de specialitate CNIT pentru chimie analitică a tuturor chimiştilor analişti din toate ramurile economiei naţionale.

Referatele prezentate în şedinţa plenară a consfătuirii au grupat probleme de interes general, astfel: definirea chimiei analitice ca metodă şi necesitatea perfecţionării procedeelor în lucrarea, „Perspectivele chimiei analitice", de Gr. Popa (Universitatea Bucureşti); folosirea unor funcţii matematice pentru generalizarea unui fenomen care să poată constitui baza unei noi metode chimice de analiză, în lucrarea „Despre instrumentalizarea analizei frecventometrice", prezentată de C. Liteanu (Universitatea Babeş-Bolyai-Cluj); prezentarea nivelului tehnic de dezvoltare a automatizării pe plan internaţional în chimia analitică, în referatul „Automatizarea în chimia analitică", de G. Baiulescu (Universitatea Bucureşti); introducerea analizoarelor chimice automate ca sursă de informaţii pentru optimizarea proceselor tehnologice în „Folosirea analizoarelor automate la conducerea proceselor chimice industriale" de I. Grigoriu şi Gh. Cibu (IPROCHIM-Bucureşti) — şi avantajele şi posibilităţile utilizării cromatografiei în industrie în „Cromatografia industrială în sinteza acrilonitrilului", de R. Verdeanu, A. Paşcanu (UFS Săvineşti) şi „Gaz-cromatografia cu programare de temperatură" — metodă modernă de analiză a unor amestecuri complexe de produse petrochimice, de P. Tomi, E. Ionaş şi M. Neagoe (Institutul „PETROCHIM" — Ploieşti).

În secţia de automatizare în chimia analitică au fost prezentate referate din care s-a desprins preocuparea unor colective pentru introducerea şi extinderea metodelor spectrofotometrice şi anume: T. Csuka (IMNR) „Spectrofotometru de absorbţie atomică în cercetarea şi controlul producţiei"; L. Filip şi R. Dieczko (Uzina chimico-metalurgică Copşa Mică), „Analiza spectrochimică a materiilor sub formă de pulbere folosind cuantometrul prevăzut cu maşina cu bandă"; I. Weissman şi A. Mihai (Uzina „Neferal"-Bucureşti) — „Analiza bronzurilor de tip Bz 6 Zn T şi Bz 9 Zn T pe cuantometrul DFS 10". Corelaţia dintre mărimile caracteristice unei titrări şi parametrii automatizării a fost prezentată de Al. Crişan (Universitatea Babeş Bolyai — Cluj) în lucrarea „Aprecierea şi selecţia metodelor de analiză".

O categorie de metode care se pretează foarte bine la automatizare o constituie metodele electrochimice. Se menţionează în acest sens lucrarea prezentată de C. Liteanu, M. Mioşcu şi I. Popescu (Universitatea Babeş Bolyai — Cluj) „Utilizarea electrodei-membrană impregnată cu sulfat de bariu în titrarea potenţiometrică acido-bazică automată", în care se continuă studiile acestui colector pentru valorificarea proprietăţilor electrodice ale membranelor din hîrtie de pergament impregnate cu $BaSO_4$ şi lucrarea lui Gr. Popa şi R. Lerch (Universitatea Bucureşti) „Determinarea amperometrică a zirconiului care prezintă o nouă metodă bazată pe utilizarea reactivului 1-nitrozo-2 naftol-5,7-dimetil-3,6-disulfonat de sodiu" cu ajutorul căreia, în condiţii stabilite, se evită interferenţa hafniului tetravalent şi al niobiului pentavalent. Pe linia aceloraşi preocupări se citează lucrarea colectivului L. Kékedy, F. Makkay şi Gy. Barabas (Universitatea Babeş Bolyai — Cluj), „Caracterizarea experimentală a suprafeţelor de electrozi de platină trataţi. II. Titrarea bipotenţiometrică a vanadiului utilizînd electrozi indicatori de platină trataţi" şi lucrarea colectivului C. Liteanu şi E. Schönberger (Universitatea Babeş Bolyai — Cluj) „Metodă conductometrică pentru determinarea carbonaţilor din hidroxizi". De asemenea, sînt de menţionat lucrările de polarografie prezentate de colectivul Al. Duca, G. Moroi şi M. Caramlău (Institutul politehnic-Iaşi) „Determinarea indirectă polarografică a cantităţilor submicrograme de arsen" şi de colectivul M. Teianu, M. Biltu-Cosma şi V. Ianoş (Uzina Colorom Codlea) „Determinarea polarografică a conţinutului de ortonitrotoluen în ortotoluidină şi a conţinutului de alfanitronaftalină în alfanaftilamină".

Preocuparea pentru realizarea de noi aparate s-a oglindit în lucrările prezentate de I. Rizescu şi M. Sterescu (I.C.C.F. — Bucureşti) „Un nou aparat pentru studiul stabilităţii medicamentelor în condiţii neizoterme"; Gh. Popescu (Centrul medical nucleonic al M.I.C.) „Aparat pentru determinarea automată a concentraţiilor mici de clor din amestecuri gazoase;" Mascas A, Sîrbu Sabou şi N. Sipoş (Institutul chimigaz-Mediaş) „Dispozitiv de stabilire automată a punctului de echivalenţă la determinarea apei prin metoda Karl Fischer, precum şi de C. Liteanu şi H. Lingner (Universitatea Babeş Bolyai-Cluj)" „Despre o metodă automată de înregistrare a curbelor de sedimentare". Această ultimă problemă a fost dezvoltată din punctul de vedere al caracterizării sistemelor disperse şi posibilităţii aplicării metodei în diverse domenii în lucrarea prezentată de M. A. Zugrăvescu şi P. Gh. Zugrăvescu (M.I.C.) „Determinarea mărimilor caracteristice ale unui sistem polidispers cu ajutorul balanţei de sedimentare".

Preocuparea introducerii noului prin îmbunătăţirea metodelor existente s-a desprins şi din lucrările secţiei a doua a consfătuirii, în cadrul căreia s-au prezentat metode moderne de analiză. Dintre acestea menţionăm lucrările prezentate de colectivele L. Suciu, C. Tomescu, Gr. Tudor şi V. Părăuşanu (Combinatul petrochimic-Brazi) „Metode fizice şi fizico-chimice de analiză folosite în conducerea şi controlul proceselor chimice"; S. Fisel şi C. Simion (Universitatea Al. I. Cuza-Iaşi) „Posibilitatea folosirii topirii zonale la concentrarea şi separarea analitică a unor elemente"; S. Popescu şi M. Papagheorghe (IMNR-Bucureşti) „Determinarea spectrofotometrică a stibiului din apele reziduale"; T. Vulpe, V. Ioniţă, Gr. Pop, St. Mihăiţă, şi V. Părăuşanu (Combinatul petrochimic-Ploieşti) — „Metoda cromatografică de analiză a produselor de reacţie rezultate

la oxidarea catalitică a hidrocarburilor"; D. Ceauşescu şi M. Aşteleanu (Universitatea-Timişoara) „Determinarea rapidă succesivă în aceeaşi probă a ionilor Ca, Mg, Na sau K, SO_4 şi Cl într-un amestec de săruri" ş.m.a.

În urma discuţiilor purtate şi a constatărilor şi concluziilor rezultate, consfătuirea a adoptat în unanimitate următorul plan de recomandări:

1. Pe baza experienţei căpătate de către Comisia de chimie analitică din Bucureşti în cadrul Secţiei de chimie din C.N.I.T., se propune înfiinţarea de comisii locale la Iaşi, Cluj, Timişoara, Hunedoara, municipiul Gheorghe Gheorghiu Dej, Craiova şi Ploieşti, care să-şi înceapă activitatea încă din acest an şi prin care să fie mobilizaţi analiştii din toate sectoarele de activitate. Comisiile să lucreze în colective complexe şi să constituie pentru unităţile din raza lor de activitate un sprijin prin acordare de consultaţii şi îndrumări.

2. Se recomandă tipărirea într-o broşură a lucrărilor comunicate la consfătuire şi analizarea posibilităţii de editare a unei reviste sau a unui buletin de chimie analitică în vederea publicării rezultatelor obţinute, a metodelor şi aparatelor noi şi a preocupărilor diverse pe această linie. De asemenea se propune tipărirea unor lucrări seriale pentru popularizarea metodelor moderne de analiză.

3. Să se intensifice contactul între unităţile în care se desfăşoară munca de chimie analitică, prin conferinţe organizate în comun, interpretări de rezultate obţinute, prin specializări în institutele de învăţământ superior, institutele şi laboratoarele departamentale, cît şi în uzinele dotate cu aparatură modernă. Să se studieze posibilitatea organizării de cursuri de scurtă durată de specializare şi să se studieze posibilitatea organizării cursurilor postuniversitare pentru analişti, precum şi pregătirea de tehnicieni pentru laboratoarele de analitică.

4. Se recomandă ca în planurile de cercetare la toate nivelurile să se acorde o importanţă accentuată metodelor noi de analiză, să se asigure o coordonare a cercetărilor şi a valorificării rezultatelor obţinute, insistîndu-se în mod deosebit pe metodele instrumentale.

5. Se recomandă Ministerului Industriei Chimice studierea posibilităţilor de lărgire a gamei de reactivi şi de urmărire a îmbunătăţirii calităţii lor.

6. Ministerul Industriei Construcţiilor de Maşini şi Ministerul Industriei Chimice să studieze posibilitatea înfiinţării unor întreprinderi pentru confecţionarea de aparate pe baza unor proiecte originale şi de piese de schimb şi a unor atelier centrale de reparat aparatura de laborator

7. Pentru a sprijini formarea de cadre cu pregătire corespunzătoare, se recomandă reactualizarea şi reeditarea manualelor editate în 1963 de către Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere.

8. Consfătuirea recomandă Oficiului de stat pentru standarde studierea posibilităţii de a organiza un laborator central de verificare a metodelor de analiză propuse pentru a fi standardizate, sau de a organiza această activitate în laboratoare existente şi dotate cu aparatura adecvată, împuternicite pentru efectuarea expertizelor analitice.

9. Pentru stabilirea unor legături permanente între chimiştii analişti din toate sectoarele de activitate, consfătuirea recomandă studierea posibilităţii de a se înfiinţa o Societate de chimie din România — cu o secţie de chimie analitică.

10. Se propune pentru anul 1969 organizarea celei de-a patra consfătuiri a chimiştilor analişti, pe secţiuni, pentru care se vor face propuneri de participare pînă în decembrie 1968.

Din aceste recomandări, difuzate organelor centrale interesate, unele au şi fost atacate şi sînt în curs de rezolvare. Astfel, s-a luat legătură cu organele locale şi cadrele de specialitate din unele centre unde s-a propus să se constituie subcomisii de specialitate; s-a făcut ancheta de tiraj în vederea editării lucrărilor consfătuirii; s-au analizat posibilităţile de specializare pe anumite aparate de mare tehnicitate ş.a.

Printre lipsurile manifestate în pregătirea şi desfăşurarea lucrărilor — care în viitoarele manifestări trebuie neapărat prevenite şi eliminate — se amintesc: neatragerea specialiştilor din unele sectoare cu activitate importantă în chimie analitică; nerespectarea programului lucrărilor fie prin neprezentarea unor autori programaţi, fie prin depăşirea timpului acordat pentru susţinerea lucrărilor, precum şi unele deficienţe organizatorice.

Cu toate aceste mici neajunsuri, consfătuirea a constituit o manifestare binevenită în munca chimiştilor analişti şi a reuşit să dea unele directive pentru desfăşurarea activităţii în viitor, care vor contribui din plin la pregătirea celei de-a patra consfătuiri, programată pentru anul 1969.

Sesiunea a II-a de comunicări a institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii

În zilele de 23 şi 24 mai 1968 a avut loc sesiunea de comunicări ştiinţifice a Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii. Au participat, alături de cercetătorii şi inginerii din Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii, o serie de cercetători de la alte institute, remarcîndu-se prezenţa activă a unor oameni de ştiinţă, ca: prof. dr. doc. I. Gonţea de la catedra de igienă a alimentaţiei I.M.F. — Bucureşti; prof. dr. I. Mihăilă, şeful laboratorului de Agronomie din Institutul de igienă-Bucureşti; prof. dr. Botez, şeful secţiei Psihologia muncii din Institutul de psihologie al Academiei Republicii Socialiste Romînia.; prof. D. Ştefănescu de la I.M.F.-Bucureşti; ing. Grumăzescu, secretar ştiinţific al Comisiei de acustică a Academiei Republicii Socialiste România. Sesiunea a fost deschisă într-un cadru festiv de tov. ministru Petre Blajovici, care a arătat importanţa acordată de conducerea partidului şi statului problemelor muncii şi a trasat principalele sarcini privind cercetarea ştiinţifică în acest domeniu. După prezentarea rezultatelor activităţii de cercetare din institut, lucrările sesiunii au continuat să se desfăşoare pe două secţii: secţia I: „Mecanică şi electrică"; secţia a II-a: „Condiţii de muncă şi protecţia individuală".

În cadrul secţiei I s-au prezentat 27 de comunicări, din care 13 prezentate de cercetători ai Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii şi 14 de cercetători şi ingineri din cadrul altor institute de cercetări sau întreprinderi industriale, şi anume:

— 6 comunicări cu caracter fundamental, orientate atît în domeniul bazei de calcul necesare efectuării unor cercetări viitoare în domeniul, cît şi privind studierea unor procese tehnologice importante în vederea modificării acelor faze care prezintă riscuri de accidentări şi îmbolnăviri profesionale;

— comunicări privind dispozitive şi instalaţii de protecţie;

— comunicări privind asigurarea unei ventilaţii şi a unui microclimat corespunzător la locul de muncă;

— comunicări privind reducerea zgomotului şi vibraţiilor industriale;

— comunicări privind îmbunătăţirea condiţiilor de muncă ale tractoriştilor — sector foarte important de activitate, ştiut fiind faptul că în prezent lucrează 120 000 de tractorişti;

— alte lucrări privind reorganizarea locurilor de muncă.

În secţia a II-a au fost prezentate 32 de comunicări, din care 15 au fost prezentate de către cercetători din Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii, celelalte 17 comunicări fiind prezentate de către institutele de igienă Bucureşti, Timişoara şi Cluj, Institutul de fizică atomică şi întreprinderi industriale:

— comunicări din domeniul protecţiei individuale (alimentaţia de protecţie);

— comunicări privind influenţa condiţiilor de mediu şi a procesului de muncă din diferite ramuri de producţie asupra organismului muncitorilor;

— comunicări privind metoda şi aparatura de determinare a noxelor de la diferite locuri de muncă;

— comunicări din domeniul psihologiei muncii, precum şi altele.

Comunicările s-au prezentat la un înalt nivel ştiinţific, reflectînd problemele cele mai importante legate de prevenirea accidentelor şi îmbolnăvirilor profesionale. La secţia a II-a a luat cuvîntul tov. ministru adjunct Traian Dudaş, care a apreciat pozitiv modul de desfăşurare a lucrărilor sesiunii şi a dat o serie de indicaţii privind activitatea de cercetare în domeniul muncii.

Un deosebit interes a fost manifestat pentru unele comunicări din domeniul chimiei, ca: *Reducerea cantităţii de hidrogen dezvoltat în băile de decapare, prin utilizarea inhibitorilor de coroziune* de prof. I. Drimuş şi Ing. I. Eugenia Ludişan; *Studiul statistic al cauzelor generatoare şi al frecvenţei accidentelor de muncă în unele industrii chimice şi metalurgice din Moldova* de prof. ing. N. Popinceanu, ing. Victoria Anghelache şi ing. Gh. Vasilache; *Analiza rapidă a concentraţiei bioxidului de sulf din atmosfera industrială cu ajutorul tubuşoarelor detectoare*, de ing. Alistar Zoriţa şi ing. Gh. Ursu; *Analiza rapidă a concentraţiei sulfurii de carbon din atmosfera industrială cu ajutorul tubuşoarelor detectoare* de ing. Alistar Zoriţa şi ing. Gh. Ursu; *Valoarea diverselor metode chimice şi fizice de determinare a SiO_2 în diverse întreprinderi şi modurile de recoltare a probelor* de Rodica Tripşa; *Metodologia de investigare a stării de sănătate a muncitorilor din industria chimică în*

raport cu condițiile de muncă de dr. Barhad B., dr. I. Goldștein și dr. Georgeta Tîrpa; *Contribuții la cunoașterea și prevenirea riscurilor profesionale în industria negrului de fum* de S. Gabor, dr. C. Raucher, ing. A. Ștefănescu, dr. A. Osian și dr. Gh. Cornea; *Date privind stabilirea și aprecierea riscului silicogen la secția de antezdrobite a unei mari uzine de flotare a minereurilor neferoase* de dr. Gh. Nadudvary, dr. T. Fritz., dr. L. Nagyi, chimist Monica Borda și dr. A. Coja; *Compoziții de protecție realizate în I.C.S.P.M. pentru prevenirea dermatozelor profesionale cu aplicații terapeutice* de ing. N. Dumitrescu și dr. Em. Atanasiu.
Au trezit interes deosebit și lucrările: *Cercetări din punct de vedere igienic asupra încălțămintei de protecție din cauciuc*, precum și: *Realizarea unui nou tip de încălțăminte de protecție pe bază de cauciuc policloroprenic.*
S-au desprins din rezultatele comunicărilor și din discuțiile purtate următoarele concluzii și propuneri privind activitatea de cercetare științifică în domeniul protecției muncii:
— Datorită complexității problemelor de protecție a muncii se impune rezolvarea lor de către cercetători și specialiști din diferite domenii (tehnicieni, fiziologi, psihologi, igieniști etc.). Ca urmare, este necesară lărgirea activității de colaborare a Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii cu institutele de cercetări departamentale și ale Academiei Republicii Socialiste România catedrele din învățămîntul superior și centrele de cercetări din țară.
În urma aplicării în industrie a soluțiilor prezentate s-au obținut rezultate considerabile în ceea ce privește reducerea accidentelor și îmbolnăvirilor profesionale.

Aplicațiile sistemului informațional în economie

Asociația Oamenilor de Știință din România organizează la București, între 15 și 21 octombrie 1968, simpozionul „Aplicațiile sistemului informațional în economie". Lucrările acestui simpozion se vor desfășura în ședințe plenare și în următoarele secții de specialitate:

1. Cercetarea operațională în economie și algoritmizarea proceselor economice.
2. Aplicațiile sistemului informațional în planificare.
3. Aplicațiile sistemului informațional în conducerea științifică a întreprinderilor.
4. Aplicațiile sistemului informațional în sistemul bancar-financiar, sistemul de aprovizionare și desfacere etc.
5. Probleme de organizare și structură a sistemelor de prelucrarea datelor.

De asemenea, vor fi organizate discuții la mese rotunde în următoarele domenii:
a. Eficiența utilizării calculatoarelor în gestionarea marilor întreprinderi.
b. Probleme actuale ale cercetării operaționale în economie.
c. Probleme privind organizarea și structura sistemelor de prelucrarea datelor.
Pentru înscrieri și informații suplimentare, vă rugăm să vă adresați Comitetului de organizare, Secretar general prof. C. Penescu, membru corespondent al Academiei, Asociația Oamenilor de Știință din România, strada Progresului, nr. 10, București, căsuța poștală 90, telefon 15.50.38.

Simpozionul: Materiale și procedee moderne în combaterea coroziunii, București 1968

În zilele de 9—10 mai 1968 a avut loc la Fabrica „Anticorosivul" din București, un simpozion cu tema: „Materiale și procedee moderne în combaterea coroziunii".
Sesiunea a fost deschisă de ing. Anton Constantinescu, director tehnic al Direcției tehnice a M.I.C., care a subliniat importanța organizării unor asemenea simpozione, ce dau posibilitatea cunoașterii celor mai noi materiale și procedee destinate protecției anticorosive, realizate la noi în țară. În continuare a luat cuvîntul ing. Ion Dobrescu, inginer șef al fabricii „Anticorosivul", care în referatul prezentat privind « Progrese în tehnica protecțiilor anticorosive obținute de fabrica „Anticorosivul", a atătat evoluția rapidă a creșterii profilului industrial al fabricii, subliniind că acesta s-a impus ca o necesitate în complexul evoluției industriale, iar dezvoltarea ei în viitor este o condiție obligatorie cerută de rapida dezvoltare a industriei noastre, în ansamblul ei.
În referatul „Criterii tehnico-economice în stabilirea protecțiilor anticorosive", prezentat de ing. Victor Pietriș, se arată că la stabilirea unei soluții de protecție trebuie să se aibă în vedere nu numai costul întregii lucrări, ci, mai ales, economiile realizate din aplicarea uneia dintre variantele de protecție determinată de durata de exploatare și siguranța de funcționare, asigurînd continuitatea fabricației cantitativ și calitativ.
Ing. Sorin Foghel, prezentînd referatul: „Condiții de reconstrucție și pregătire a utilajelor metalice și din beton ce sînt supuse protecțiilor anticorosive" a arătat că eficacitatea tehnico-economică a soluțiilor de protecție anticorosivă este în concordanță necesară și obligatorie cu construirea utilajului, pregătirea suprafeței, funcția sa tehnologică în procesul industrial și tehnologia de aplicare a materialului de protecție pentru obținerea eficacității maxime de izolare anticorosivă.
În referatul „Procedee noi de protecție cu elastomeri cercetate și aplicate în Laboratorul Central și fabrica „Anticorosivul" ing. M. Bonta prezintă realizările obținute în protecție cu elastomeri sintetici (cauciucuri: butadienstirenic, policloroprenic, butilic, nitrilic). Se mai arată necesitatea creării unei game cît mai variate de materiale și procedee moderne, capabile să reziste condițiilor și parametrilor celor mai severe tehnologii.
În completarea acestui referat, ing. M. Dinulescu prezintă: „Protecții realizate cu folii de elastomeri vulcanizate la temperaturi joase fără presiune", unde se arată că s-a trecut la utilizarea industrială a cauciucului românesc „CAROM" în domeniul protecțiilor anticorosive și îndeosebi în vederea obținerii unor vulcanizate la temperaturi joase și fără presiune, pentru protejarea utilajelor de dimensiuni mari, ce nu pot suporta presiuni ridicate.
A doua zi de desfășurare a simpozionului a început cu referatul: „Progrese realizate în obținerea de mortare, chituri și mase de șpaclu, utilizate în protecțiile anticorosive în Republica Socialistă România", prezentat de ing. L. Schwartz. Au fost prezentate tipurile de chituri, mase de șpaclu și mortare realizate în țară, domeniile lor de utilizare, cît și o comparație a acestora cu produse similare realizate în străinătate.
Ing. A. Miess a prezentat apoi referatul „Mase de turnare din rășini sintetice în construcția de aparataj chimic".
O dată cu referatul, au fost prezentate o serie de produse din rășini sintetice care se fabrică la „Anticorosivul" și care sînt cerute din ce în ce mai mult de industria noastră chimică, datorită calităților lor remarcabile de stabilitate la diferiți agenți chimici.
În referatul prezentat la simpozion de ing. Ș. Pîrvulescu, intitulat „Procedee de combatere a coroziunii prin inhibarea reacției, metode analitice de determinare a eficacității inhibitorilor de coroziune" au fost arătate posibilitățile de utilizare a inhibitorilor de coroziune, cît și efectele lor în combaterea acesteia.
Discuțiile purtate au scos în evidență realizările obținute de fabrica „Anticorosivul" și au subliniat necesitatea continuării eforturilor pentru a se obține materiale și procedee noi cu eficiență cît mai mare în combaterea coroziunii.
Simpozionul a constituit un prilej de informare a institutelor de cercetare și proiectare, a unităților industriale, care au probleme de coroziune deosebite, privind materialele și procedeele în combaterea coroziunii realizate în cadrul fabricii „Anticorosivul".

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Progresele realizate în ultimul timp în domeniul tehnologiei chimiei sînt numeroase și reflectă ritmul intens de cercetare ce se desfășoară în acest domeniu. O scurtă trecere în revistă a acestora prezintă interes datorită avantajelor economice pe care le aduc prin aplicarea lor în industrie. Astfel, în procesul de fabricare a sorbitei care constituie materia primă pentru Vitamina C și care este larg utilizată și ca înlocuitor al glicerinei și al glicolului în industria ușoară. Institutul de tehnologie chimică din Budapesta a elaborat un nou procedeu care constă din hidrogenarea glucozei cu gazul de sinteză folosit în industria amoniacului. În acest procedeu, gazul de sinteză, după ce este trecut prin autoclavele de hidrogenare este trimis mai departe în instalația de fabricare a amoniacului nemai fiind astfel necesară o instalație industrială de obținere a hidrogenului. Autorii procedeului estimează că pentru o instalație de sorbită cu o capacitate de producție de 1 000 t/an, cheltuielile de fabricație se reduc la sub 16 dolari pe tonă față de circa 24 de dolari pe tonă cît ating în procedeele convenționale.
În procesul de fabricație a ureei societatea SNAM Progetti a pus la punct într-o instalație-pilot o metodă de separare și descompunere a soluției de carbamat într-un reactor cu ajutorul unui curent de amoniac la presiunea de 120—140 at și cu recuperarea simultană a căldurii folosite. Cantitatea de carbamat rămasă în soluția de uree este de sub 2%, iar soluția apoasă de carbamat și amoniac ce trebuie recuperată este mai concentrată decît în procedeele obișnuite. Se preconizează ca noul procedeu să fie aplicat într-o instalație industrială ce urmează a fi construită la Gela — Italia.
Pe linia obținerii unor îngrășăminte granulate bogate în azot și fosfor un grup de cercetători din S.U.A. au elaborat un procedeu de cogranulare a ureei cu fosfatul diamonic care permite realizarea de îngrășăminte al căror conținut în elemente nutritive poate atinge 60% și al căror raport N/P_2O_5 poate varia între 3 : 1 și 1 : 2, folosind ca granulatoare tambure rotative. Procedeul permite prin adaos de clorură de potasiu în timpul granulării, obținerea unor îngrășăminte de tip 19-19-19. Ureea necesară granulării se poate folosi atît sub forma unei soluții concentrate cît și sub formă solidă. Dacă se utilizează soluții de uree de 96—98%, operațiile de reciclare sînt considerabil simplificate. Granulele obținute sînt mai puțin higroscopice decît cele de azotat de amoniu sau de uree, dar mai higroscopice decît cele de fosfat diamonic așa încît trebuie luate măsuri corespunzătoare în timpul depozitării și transportului acestora pentru evitarea aglomerării lor.
În industria amoniacului, în S.U.A. se utilizează un nou solvent pentru eliminarea bioxidului de carbon și a hidrogenului sulfurat, 2-(2-aminoetoxi)etanolul folosit și sub numele de diglicolamină. În comparație cu monoetanolamina se afirmă că prin utilizarea diglicolaminei în cazul în care conținutul în gaze acide depășește 2% se obține o importantă reducere a cheltuielilor de investiții și a cheltuielilor de exploatare. Tot în industria amoniacului, societatea Braun din S.U.A. a introdus o modificare în tehnologie care constă din introducerea unui excedent de aer în reformerul secundar, excedent ce este apoi eliminat într-un purificator criogenic. Această modificare, care are ca scop ușurarea coordonării producției dintre secția de preparare a gazului de sinteză și secția de sinteză a amoniacului, va fi extinsă și la o instalație din Olanda.
În industria petrochimică lipsa tot mai acută de benzen și de xilen și excedentul continuu de toluen a determinat necesitatea elaborării unor procedee de disproporționare cu ajutorul cărora din două molecule de toluen să se poată obține o moleculă de benzen și una de xilen.
Fără a se publica detalii cu privire la condițiile de disproporționare, un grup de firme japoneze și nord-americane au anunțat faptul că au realizat astfel de procedee ce sînt în prezent în curs de industrializare.

În Franța, societatea ONIA a elaborat un procedeu nou de cracare a țițeiului care permite obținerea etilenei cu un randament de 28—30%. De asemenea se obțin cantități mari de fracțiune C_4, din care butadiena singură reprezintă peste 5% din cantitatea de hidrocarburi supusă cracării. Noul procedeu folosește un catalizator pe suport de oxid de magneziu. Se afirmă că investițiile necesare sînt comparabile cu cele ale instalațiilor de cracare cu vapori și că avantajul principal al acestui procedeu constă din faptul că pentru obținerea olefinelor în general și a etilenei în special se poate recurge la țiței brut, instalațiile de etilenă nemaifiind condiționate de existența unor rafinării de petrol și de disponibilul de fracțiuni pe care acestea îl pot oferi pentru piroliză.
În tehnologia acetilenei curentul de plasmă generat de un arc electric, căruia i se imprimă o mișcare de rotație sub acțiunea unui cîmp magnetic constituie metoda publicată cel mai recent.
Cu toate că randamentele obținute de Du Pont folosind ca materie primă butanul ating 75%, în lucrările recent publicate de această societate se afirmă că economicitatea procedeului depinde de prețul energiei electrice și de cel al materiei prime utilizate și că eficiența funcționării acestei instalații este analizată periodic. Comentatori ai unor publicații tehnice apreciază totuși că instalația este neeconomică și că Du Pont va fi constrîns să o scoată din funcțiune în scurt timp.
Metoda curentului de plasmă rotativ este folosită în sinteza acetilenei și de Chemische Werke Hüls (R. F. a Germaniei) la care cuptorul cu plasmă realizează un curent de plasmă de circa 1 m lucrînd cu un anod din oțel și un catod din cupru răcit cu apă. Puterea instalată a cuptorului este de șapte megawați.
Tot în curent rotativ de plasmă se cercetează în S.U.A. obținerea acetilenei din cărbune. Este posibil ca această metodă să prezinte aplicații interesante în producerea de pigmenți pe bază de oxizi metalici și în mod special pentru producerea bioxidului de titan.
În cadrul unor metode preparative noi create recent este de subliniat de asemenea procesul de electroliză cu electrozi fluidizați preconizat de un grup de cercetători englezi. În acest proces o pulbere conducătoare este menținută în strat fluidizat cu ajutorul unui curent de vapori din substanța supusă electrolizei stratul fluidizat jucînd rolul de electrod. Se apreciază că această metodă va putea fi utilizată la reducerea nitroderivaților și la hidrodimerizarea nitrilului acrilic.
În domeniul materialelor plastice este de semnalat punerea la punct a unui procedeu de incorporare în foliile de clorură de polivinil a unor pigmenți fluorescenți din grupa rodaminelor amestecați cu aminoplaste modificate. Foliile de clorură de polivinil astfel preparate prezintă o permeabilitate selectivă a radiației solare, în sensul că reduce intensitatea razelor ultraviolete și intensifică radiația din infraroșu. Cu ajutorul acestor folii s-au construit sere în care s-au obținut rezultate preliminare spectaculoase în ceea ce privește viteza de creștere a unor specii de plante. Cercetările în acest domeniu sînt în curs și se speră că prin realizarea unor folii selective din punct de vedere al permeabilității luminii solare se vor obține sporuri importante de recoltă în sere.
Tot în domeniul clorurii de polivinil în Belgia s-a realizat un nou sortiment care rezistă la expunere continuă la temperaturi de pînă la 100°C fără ca structura chimică și rezistența la torsiune să sufere modificări sensibile datorită conținutului ridicat în clorură de polivinil clorurată din acest material. Noul material poate fi prelucrat prin extrudere, prin injecție sau prin calandrare și poate fi lipit la cald sau la rece cu ajutorul unor adezivi speciali. El prezintă o rezistență bună la majoritatea agenților chimici organici și anorganici, este neinflamabil și se comportă bine la fenomenele de îmbătrînire.

În domeniul polimerizării rășinilor poliesterice este de semnalat o ingenioasă metodă de înglobare a apei ca material de umplutură, în proporție de 50—80% din greutatea totală a masei. Particulele de apă înglobate în masa polimerului au diametre de pînă la 0,002 mm și dau produsului aspectul unei mase de gips cu granulație fină. Noul polimer astfel realizat prezintă o rezilienţă superioară celei a betonului sau a lemnului, iar prețul de revenire este redus la jumătate în comparație cu poliesterii uzuali. El se comportă bine la îmbătrînire și la agenții chimici.

Pentru fabricarea glutamatului de sodiu industria japoneză este în curs de abandonare a procedeului prin biosinteză ca urmare a creșterii prețului de cost al melasei, elaborînd în schimb două procedee de sinteză mai avantajoase din punct de vedere economic. Primul procedeu aplicat în prezent, în fază industrială, pornește de la acetaldehidă. Cel de-al doilea, folosind ca materie primă *n*-parafinele este în curs de experimentare și în cazul în care rezultatele vor fi avantajoase, el va fi aplicat pe scară industrială în cadrul complexului petrochimic de la Kasumigora unde se montează o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 300 000 t/an etilenă.

Chem. Week nr. 13 14 15/1968.
Ind. Chimique nr. 609/1968.
Chim. Ind. nr. 7/1968.
Chem. Processing nr. 1/1968.
Ind. Eng. Chem. Process Design a. Develop. nr. 1/1968.

Obținerea proteinelor din hidrocarburi cu ajutorul microorganismelor constituie obiectivul principal al multor centre de cercetări din Franța (British Petroleum), S.U.A. (ESSO), Anglia (Shell), Japonia (Kamgafuchi) și India (Laboratorul Jorhat). Pe baza experienţelor efectuate pînă în prezent, în Franța se construiește o uzină cu o capacitate de producție anuală de 16 000 t/an cu termen de punere în funcțiune anul 1970, iar în Japonia printr-un procedeu propriu experimentat la nivel pilot se estimează că se va pune în funcțiune o instalație industrială în aceeași perioadă. În India s-a desfășurat o activitate susținută de cercetare pentru elaborarea unui procedeu propriu de obținerea de proteine sub formă de drojdii dată fiind lipsa acută de proteine din această țară. După estimările făcute, din petrolul brut de la Assam se pot obține anual circa 600 000 t proteine care echivalează cu producția totală de proteine animale la care se adaugă valoarea proteinelor unui volum de pescuit de un milion de tone pe an, pentru a cărui realizare, cu un efort deosebit trebuie antrenați peste un milion de oameni.

Procedeul elaborat în India și experimentat pe scară pilot folosește ca materie primă motorina, iar ca mediu de transport pentru elementele nutritive azot, fosfor și potasiu, precum și pentru microelemente, apa. Oxigenul necesar fermentației se introduce sub formă de aer sterilizat în fermentator creind o amestecare intensă între hidrocarburi și soluția apoasă de săruri. Drojdia formată se separă de hidrocarburile neconsumate prin extracție cu solvenți. Compoziția drojdiei obținute, în comparație cu drojdia de bere și cu cea obținută prin procedeul British-Petroleum în Franța este următoarea:

Proprietăți	Drojdie de bere	Drojdie obținută de British-Petroleum	Drojdie obținută la Jorhat
Umiditate	7,74	7,03	6,80
Cenușă	7,66	4,43	8,40
Fosfor (P)	1,81	1,50	1,20
Calciu (Ca)	0,13	0,21	0,17
Proteine (N × 6,25)	46,70	43,60	49,30
Grăsimi	5,82	18,50	25,80
Potasiu	—	0,50	1,20

Din experimentările efectuate a rezultat că viteza de dezvoltare a drojdiei și calitatea acesteia din punct de vedere al conținutului în aminoacizi este influențată în mare măsură de compoziția mediului nutritiv folosit, respectiv de tipurile de hidrocarburi existente în motorina supusă fermentației. Caracteristicile fizice ale fracțiunii petroliere destinată fermentației ca punctul de topire, viscozitatea, culoarea etc., pot face din aceasta un mediu potrivit fermentației sau nepotrivit. Hidrocarburile parafinice singure, neputînd fi dispersate în mediu apos prin agitare mecanică la temperatura optimă de dezvoltare a drojdiei nu pot fi folosite ca mediu de fermentație.

Fermentatoarele folosite sînt de o construcție specială care să asigure o amestecare uniformă a două medii lichide nemiscibile. Cantitatea de aer necesară fermentației este în medie de circa trei ori mai mare decît în cazul folosirii de hidrați de carbon ca mediu de cultură. Amestecarea joacă un rol important în ceea ce privește randamentul. Astfel, prin mărirea turației amestecătorului de la 1150 la 1725 rotații pe minut, menținînd celelalte condiții de lucru la fel, randamentul crește cu 29%. *p*H-ul optim trebuie menținut în jurul lui 5 și se realizează prin adaos periodic de amoniac. O problemă importantă în procesul de fermentație al hidrocarburilor este preluarea căldurii degajate care este în medie dublă față de cea rezultată în cazul folosirii de hidrați de carbon ca mediu de cultură. În ceea ce privește spumarea este de semnalat faptul că aceasta este mai redusă decît în cazul utilizării hidraților de carbon. În problema concentrației mediului de cultură trebuie să se țină seama de faptul că în cazul folosirii unei cantități mari de hidrocarburi în raport cu faza apoasă, este necesară o cantitate proporțională de inocul întrucît celulele de drojdie formate în stratul de hidrocarburi venind greu în contact cu aerul se dezvoltă mai greu decît în mediul apos.

Problema cea mai grea în obținerea de proteine din hidrocarburi constă în separarea celulelor de drojdie rezultate după fermentație de hidrocarburile neoxidate. Urme de hidrocarburi rămase în drojdie imprimă acesteia un miros și un gust ce o fac necomestibilă. Toate încercările de separare prin centrifugare nu au dat rezultate, singura cale de separare fiind extracția cu solvenți, urmată de uscarea în vid.

Formarea lipidelor în drojdie atît din punct de vedere cantitativ cît și calitativ este determinată de condițiile de fermentație și de hidrocarburile consumate. Prin folosirea unui solvent potrivit, precum și prin realizarea unui control riguros al fermentației, conținutul în grăsimi poate fi redus la minimum. Menținerea sterilității instalației nu este atît de dificilă ca în cazul folosirii ca mediu de cultură a hidraților de carbon. Ea însă este necesară și se realizează prin sterilizarea aerului și prin spălarea periodică a întregii instalații cu soluții ai unor agenți dezinfectanți.

Chimie Ind. nr. 7/1968.
Brit. Chem. Eng. nr. 5/1968.

Principalii indicatori ai industriei chimice din țările din vestul Europei pentru anul 1966 au fost recent dați publicității de către Organizația Economică de Cooperare și Dezvoltare.

Productivitatea muncii în industria chimică a crescut în anul 1966 în comparație cu anul 1965 în procentele indicate în tabela arătată, în care, în coloana a treia este indicată productivitatea în lire, în anul 1966, pe cap de muncitor:

Anglia	5,9%	2 645
Belgia	11,8%	2 435
Franța	6,0%	3 231
R. F. a Germaniei	6,2%	3 463
Italia	6,9%	3 524
Olanda	13,6%	2 720
Suedia	7,4%	3 724
Japonia	17,3%	2 392

Din analiza acestor valori rezultă că în anul 1966, Japonia a avut în comparație cu țările din vestul Europei indicele cel mai mare de creștere al productivității muncii în industria chimică. În valori absolute, dintre țările enumerate, productivitatea cea mai mare o prezintă Suedia urmată de Italia și R. F. a Germaniei. Această comparație trebuie făcută totuși cu unele precauții datorită diferențelor structurale ale industriei chimice în țări diferite, valorile cele mai mari de productivitate nereflectînd întotdeauna cea mai mare eficiență în industria chimică din țara respectivă. După părerile unor specialiști aceste valori dau numai o imagine orientativă asupra nivelului productivității muncii în industria chimică din grupul de țări respectiv și nu permit tragerea unor concluzii comparative ferme fără să se țină seama și de alți factori.

Creșterea procentuală a producției industriei chimice, a întregii producții industriale și raportul dintre indicile de creștere al industriei chimice față de indicele de creștere al întregii pro-

ducţii în anul 1966 în comparaţie cu anul 1965 sînt indicate în ordinea enumerată anterior, în tabela de mai jos:

Anglia	3,7	1,5	2,5
Austria	9,5	4,2	2,3
Belgia	2,8	1,5	1,9
Franţa	9,2	6,8	1,4
R. F. a Germaniei	9,3	1,5	6,2
Italia	16,2	11,6	1,4
Olanda	17,7	6,1	2,9
Norvegia	6,3	4,8	1,3
Spania	16	12	1,3
Elveţia	11,2	4,7	2,4
Canada	8,1	7,9	1,0
S.U.A.	11,6	9,0	1,3
Japonia	16,4	11,9	1,4

Din examinarea acestei tabele rezultă că în anul 1966, indicile cel mai mare de creştere al producţiei în industria chimică l-a avut Olanda urmată de Japonia, Italia şi S.U.A. În comparaţie însă cu nivelul dezvoltării întregii producţii industriale, producţia industriei chimice din R. F. a Germaniei s-a dezvoltat în anul 1966 cu un indice de creştere de 6,2 ori mai mare decît indicele mediu al dezvoltării întregii producţii industriale. În cadrul acestui criteriu, locul doi este ocupat de Olanda (2,9 ori) urmată de Anglia (2,5 ori) şi Elveţia (2,4 ori) o dezvoltare a industriei chimice cu un indice practic egal cu cel al întregii industrii, cunoscînd din ţările enumerate anterior numai Canada.

În ceea ce priveşte dezvoltarea producţiei industriei chimice în perspectivă studiile cele mai detaliate date publicităţii se referă la S.U.A. Pe baza acestora se apreciază că în următorii 15 ani, indicele anual de creştere al industriei chimice va atinge 6,2%, faţă de 4,9% cît a fost în medie în ultimii 15 ani. Este de semnalat că în următorii 15 ani se prevede un indice mediu de dezvoltare al întregii industrii de 4,3% pe an. Din aceleaşi studii rezultă că în următorii 15 ani indicile mediu de creştere anual, pentru produsele anorganice, va atinge 8,1%, pentru produsele organice 10,2% şi pentru polimeri (materiale plastice, fibre sintetice şi cauciucuri sintetice) 11,8%. Dintre toate produsele materialele plastice singure se prevede a avea indicile anual cel mai mare de creştere în viitorii 15 ani şi anume 13,2% faţă de 16,9% cît a atins în medie în ultimii 15 ani. Fibrele sintetice vor cunoaşte în următorii 15 ani un indice de creştere mediu anual de 9,5% faţă de 9,6% realizat în ultimii 15 ani. Îngrăşămintele chimice, vor cunoaşte în viitorii 15 ani un indice de creştere al producţiei mediu anual de 4,2% faţă de 3,3% atins în ultimii 15 ani. Industria de medicamente se prevede a avea un indice de creştere al producţiei anuale de 9,7% în următorii 15 ani, faţă de 8,7% cît a fost indicele mediu anual de creştere a producţiei în ultimii 15 ani. Industria lacurilor şi vopselelor va cunoaşte în viitorii 15 ani un indice de creştere mediu anual de 3,3% faţă de 2,2% atins în ultimele două decenii.

Industria metalelor neferoase se apreciază că va cunoaşte un indice mediu anual de creştere a producţiei de 6,4% pe an în următorii 15 ani, iar industria hîrtiei şi a celulozei un indice mediu de creştere de 4,6%.

Din punct de vedere al efortului de investiţii anul 1966 se caracterizează în toate ţările printr-o sporire a volumului de investiţii afectate industriei chimice, atît în valori absolute cît şi în procente din valoarea producţiei industriei chimice din anul respectiv aşa cum rezultă din tabela 1.

În compararea efortului de investiţii acordate industriei chimice nu se poate folosi un singur criteriu. Astfel, exprimarea investiţiilor în valoare absolută duce în mod inerent la concluzia că în ţările mai mari efortul de investiţii este mai mare decît în cele mici. Exprimarea acestui efort ca procent din valoarea producţiei nu poate constitui de asemenea singurul criteriu de comparare deoarece în ţările mai mici sau mai puţin dezvoltate valoarea acestui procent este mult mai mare decît în ţările mai mari sau cu un volum de producţie mai mare. Oricum din examinarea acestei tabele rezultă în mod evident că primele locuri din punct de vedere al efortului de investiţii în industria chimică, în anul 1966, îl ocupă Olanda şi R. G. a Germaniei şi că ultimile locuri, dintre ţările enumerate anterior sînt deţinute de Suedia şi de Spania. Criteriul de exprimare al eficienţei economice a investiţiei prin valoarea producţiei rezultate la 100 lire investite, trebuie folosit cu o oarecare precauţie în cazul intervalelor scurte de timp, deoarece valoarea acestui indice, de exemplu, în Anglia se datoreşte în principal nu

Tabela 1

Tara	Investiţii 1965		Invesiţii 1966		Creşterea producţiei în lire la 100 lire investite
	milioane lire	% din valoarea producţiei	milioane lire	% din valoarea producţiei	
Anglia	225	9,9	251,1	10,5	50
Belgia	42,9	13,6	71,4	20,7	53
Franţa	148,9	7,5	182,1	8,6	88
R.F. a Germaniei	285,7	10,4	330,4	11,3	62
Italia	130,0	8,1	147,9	7,9	183
Olanda	81,1	17,1	124,6	22,7	73
Spania	52,5	9,9	54,3	8,8	164
Suedia	25,0	10,9	25,0	10,1	57
Canada	92,5	14,2	89,3	12,7	57
S.U.A.	925,0	7,2	1 060,7	7,7	97
Japonia	233,9	10,8	203,6	8,0	163

realizării unor investiţii neeconomice ci faptului că marile complexe petrochimice, care implică eforturi mari de investiţii, nu pot fi realizate fizic în cursul unui singur an şi ca atare neexistînd producţie realizată din aceste investiţii, indicele global pe ansamblul industriei chimice din ţara respectivă apare relativ redus.

În ceea ce priveşte numărul de salariaţi din industria chimică este de semnalat faptul că deşi în toate ţările nivelul producţiei acestei ramuri industriale a crescut în 1966 în comparaţie cu anul 1965, nivelul forţelor de muncă a suferit puţine modificări şi în nici un caz proporţionale cu creşterea volumului producţiei. Astfel, în Austria, Belgia şi Japonia s-au manifestat uşoare reduceri. În Anglia numărul de salariaţi s-a menţinut constant, iar în restul ţărilor au manifestat uşoare creşteri. Indicele cel mai mare de creştere al numărului de salariaţi din industria chimică, din anul 1966, l-a atins Italia, urmată de Canada şi Norvegia, aşa cum rezultă din tabela 2 în care, în afara numărului total de salariaţi, se indică procentul şi personalul tehnico-administrativ:

Tabela 2

Ţara	Salariaţi în 1965		Salariaţi în 1966		% salariaţi 1966/1955
	total	din care % T-A.	total	din care % T.A.	
Anglia	408 000	37,0	408 000	37,0	0,0
Austria	35 600	25,5	35 100	25,9	—1,4
Belgia	57 400	33,6	56 400	34,9	—1,8
Danemarca	28 000	40,0	28 000	40,0	0,0
Franţa	261 000	43,6	264 000	44,1	+1,1
R.F. a Germaniei	462 400	37,5	466 600	38,7	+0,9
Italia	192 800	16,4	204 600	16,7	+6,1
Olanda	73 800	38,0	76 100	38,4	+3,1
Norvegia	18 300	34,5	19 100	33,5	+4,4
Spania	161 600	28,5	164 200	28,4	+1,6
Suedia	34 000	38,2	34 500	38,8	+1,5
Elveţia	49 500	26,4	50 000	27,0	+1,0
Canada	69 100	necomunicat	72 900	necomunicat	+5,4
S.U.A.	917 600	40,5	954 400	40,2	+4,0
Japonia	409 000	39,7	406 000	39,9	—0,7

Din examinarea acestei tabele rezultă că modul de organizare al producţiei industriei chimice este foarte diferit din punct de vedere al numărului de salariaţi tehnico-administrativi, de la o ţară la alta. Astfel, în timp ce în Italia numărul de salariaţi T. A. reprezintă numai 16,7% din numărul total de salariaţi, în majoritatea altor ţări cu o industrie chimică dezvoltată ca Anglia, S.U.A., Japonia şi R. F. a Germaniei variază între 37 şi 40%, iar în Franţa acest număr atinge 44,1% din numărul total de salariaţi. Ca o tendinţă generală se remarcă faptul că

Tabela 3

Tara	Export			Import		
	milioane lire	%, din valoarea producţiei	% export 1966/1965	milioane lire	% din valoarea producţiei	% export 1966/1965
Anglia	499	20,8	6,9	316,7	13,0	5,0
Austria	32,5	21,4	17,7	79,4	52,4	12,6
Belgia	183,2	53,2	6,6	175,6	51,0	8,5
Danemarca	45,1	nepublicat	11,9	99,8	nepublicat	8,8
Franţa	431,9	20,3	11,7	328,2	15,5	18,9
R. F. a Germaniei	903,5	30,6	16,3	347,2	11,8	4,8
Italia	248,6	13,3	7,4	230,7	12,4	20,3
Olanda	293,0	53,5	17,4	221,0	40,3	16,7
Norvegia	48,9	nepublicat	4,9	71,1	nepublicat	10,0
Spania	28,1	4,6	—1,8	123,2	20,0	17,3
Suedia	58,0	23,4	15,1	143,6	57,9	7,5
Elveţia	233,2	76,4	11,1	140,8	46,1	7,3
Canada	148,9	21,1	12,8	206,2	29,2	6,4
S.U.A.	1 074,4	7,8	11,7	366,6	2,7	21,7
Japonia	252,4	10,0	23,6	193,2	7,7	20,7

numărul de salariaţi tehnico-administrativi este în continuă creştere de la un an la altul. Acest fenomen se datoreşte în principal creşterii continue a gradului de automatizare al instalaţiilor care necesită o manoperă directă din ce în ce mai redusă.

Nivelul exportului şi importului produselor chimice a marcat creşteri importante în majoritatea ţărilor, produsele chimice devenind un mijloc din ce în ce mai important de schimburi internaţionale. Aşa cum rezultă din tabela 3 Belgia, Olanda şi Elveţia au exportat peste jumătate din producţia industriei chimice din anul 1966, iar Austria, Suedia şi Belgia au importat peste jumătate din volumul producţiei proprii. Printre ţările la care valoarea exportului de produse chimice este mai mare decît cea a importului figurează Anglia, Franţa, R. F. a Germaniei, Olanda, Italia, Elveţia, S.U.A. şi Japonia, iar printre ţările la care valoarea importului de produs chimice este mai mare decît acea a exportului figurează Austria, Belgia, Danemarca, Norvegia, Spania, Suedia şi Canada.

Chemical Week nr. 13/1968.
Chemical Age nr. 2548/1968.

Comentator

★ ★ ★

CEREREA ÎN CREŞTERE PENTRU GLICERINĂ A FĂCUT CA ÎN ULTIMA VREME O SERIE DE PRODUCĂTORI SĂ ACORDE O ATENŢIE DIN CE ÎN CE MAI MARE PUNERII LA PUNCT A UNUI PROCEDEU CARE SĂ FIE COMPETITIV SUB ASPECT TEHNIC ŞI ECONOMIC

Această cerinţă este impusă şi de faptul că producţia de glicerină — bazată pe scindarea grăsimilor naturale sau prin valorificarea apelor glicerinoase de la fabricarea săpunului — are o pondere mai redusă datorită creşterii acestor fabricaţii într-o mai mică măsură decît creşterea cererii pentru glicerină, care pentru anumite pieţe este apreciată la circa 3% pe an. Pe plan mondial, doi dintre marii producători utilizează un procedeu similar, în multe puncte bazat pe propenă, respectiv pe patru faze mai importante, şi anume: fabricarea clorurii de alil prin clorurarea propenei la temperaturi de peste 400—450°C. Clorura de alil se separă prin distilare fracţionată, iar produsele secundare rezultate în paralel (diclorpropenă şi diclorpropan) se valorifică ca antidăunători contra nematopodelor.

Cea de-a doua fază constă din reacţia clorurii de alil cu acid hipocloros, care duce la formarea diclorhidrinelor; acestea în faza a treia, în prezenţa alcalilor — practic se utilizează hidroxid de calciu — la presiunea atmosferică şi circa 90°C, sînt transformate în epiclorhidrină. În faza a patra are loc hidroliza la circa 14 atm şi circa 140°C cu carbonat de sodiu a epiclohidrinei, obţinîndu-se glicerina brută. Apele glicerinoase rezultate conţin cantităţi mari de clorură de sodiu şi un procent relativ scăzut de glicerină. Practic, sub aspect economic, faza aceasta (purificarea şi separarea glicerinei) ridică cele mai multe probleme şi decide eficienţa economică a procedeului. Producătorii care folosesc acest procedeu valorifică pe piaţă şi epiclorhidrina, care se utilizează în cantităţi sporite în ultima vreme la fabricarea răşinilor epoxi.

Un alt procedeu, care nu foloseşte de loc clor, are ca materie primă de bază tot propena. Propena se oxidează în prima fază catalitic (oxid de cupru pe alumină sau silice) la acroleină. Acroleina este trecută în alcool alilic prin reacţie cu alcool izopropilic, care trece în acetonă, iar apoi în glicerină prin reacţie cu apă oxigenată, în prezenţă de catalizatori pe bază de acid tungsdic sau sărurile sale. Acetona se obţine ca produs secundar la fabricarea apei oxigenate, prin oxidarea catalitică a alcoolului izopropilic. Reacţia decurge în prezenţă de pirofosfat de potasiu, agentul de oxidare constituindu-l aerul.

Se obţine un amestec cu 5—15 % apă oxigenată, alcool izopropilic şi acetonă, care se trece la separare şi purificare.

În funcţie de cerinţele pieţii, acetona poate fi vîndută ca atare sau hidrogenată din nou la alcool izopropilic.

La acest procedeu, faza de purificare a glicerinei de acroleină ridică de asemenea numeroase probleme, datorită amestecului complex format din acizi organici, esteri, compuşi carbonilici, eteri etc., care apar în amestecul brut de reacţie. Din această cauză purificarea este realizată în cinci trepte, care cuprind o stripare, distilări şi fracţionări succesive.

Un alt procedeu care permite în paralel cu glicerina să se obţină o gamă variată de produse este aşa-numitul „procedeu semisintetic", reacţia de bază constituind-o hidrogenarea hidraţilor de carbon. Societatea care utilizează procedeul foloseşte — ca sursă de hidrogen — gazul care se obţine prin reformarea gazului metan, iar ca materie primă principală — hidraţi de carbon diferiţi (zaharuri). Deşi produsul principal nu îl constituie glicerina, ci o gamă variată de polioli, de exemplu sorbitolul, acest procedeu în anumite condiţii tehnico-economice poate deveni interesant. Reacţia decurge într-un reactor în prezenţa unei suspensii de nichel, după o treaptă de separare a hidrogenului

nereacționat care se reciclează, urmînd purificarea glicerinei brute prin distilare de restul produselor.

O altă firmă producătoare aplică pe scară industrială un procedeu care utilizează ca punct de pornire oxidul de propilenă, obținut printr-unul din căile cunoscute. Oxidul, în prezență de fosfat de litiu, la temperaturi de peste 200°C, este izomerizat în alcool alilic, ultimul intermediar cu apă oxigenată. Fazele de separare și purificare sînt în linii mari similare cu ale procedeului bazat pe epiclorhidrină. Costurile glicerinei variază după procedeu, costul materiilor prime fiind unul din factorii principali. După unii experți, sub acest aspect, glicerina intră în categoria produselor chimice ale căror costuri se ridică la limita de rentabilitate, lăsînd o marjă foarte redusă pentru beneficii. Astfel, după unele estimații, valoarea materiilor prime în unele cazuri se ridică pînă la 4/5 din costuri, lăsînd foarte puține șanse ca să se ajungă la un preț de vînzare rezonabil, care să permită acoperirea amortismentelor, salariilor etc.

Tabela 1

	Procedeul		dimerul propilen	Observații
	dehidrogenare C_5	izobutenă formaldehidă		
1. Materii prime	66,0	72,6	66,0	Costurile sînt date în dolari/t
2. Catalizator și produse chimice	6,6	6,6	4,4	Calculele s-au făcut pentru o capacitate tip de 20 000 t/an izopren monomer
3. Utilități	22,0	13,2	6,6	
4. Manoperă, întreținere cheltuieli generale	72,6	48,4	46,2	
5. Amortizare (10% din investiția de bază)	33,0	48,4	44,0	Costurile materiilor prime au fost luate astfel: izopentan: 33 dolari/t izobutenă: 39,6 dolari/t metanol: 47,5 dolari/t propenă: 42,0 dolari/t
6. Cost total de fabricație	200,2	189,2	167,2	
7. Profit asupra investițiilor instalațiilor de bază	66,0	96,8	88,2	
8. Preț de vînzare necesar pentru a realiza un beneficiu de 20% înainte de achitarea impozitelor	266,2	286,0	255,2	

CREȘTEREA CONSUMULUI DE ANVELOPE, LEGATĂ NEMIJLOCIT DE OBȚINEREA UNOR SORTIMENTE NOI DE CAUCIUCURI SINTETICE, CARE LA PERFORMANȚE EGALE CU CELE ALE CAUCIUCULUI NATURAL SĂ PERMITĂ REDUCEREA LA MAXIMUM A CONSUMULUI ACESTUIA, A IMPUS INDUSTRIEI PETROCHIMICE DIN NUMEROASE ȚĂRI DEZVOLTATE REALIZAREA UNUI IZOPREN MONOMER DE CALITATE PE CĂI CÎT MAI ECONOMICE

În prezent sînt în competiție 4 procedee, și anume:

— Dehidrogenarea fracțiilor C_5 obținute în rafinării.

— Descompunerea catalitică a dimetildioxanului obținut din izobutenă și formaldehidă.

— Dimerizarea propenei, izomerizarea dimerului și descompunerea metilpentenei obținute în metan și izopren.

— Fabricarea dimetil-vinil-carbinolului din acetilenă și acetonă.

Primul procedeu se aplică pe scară industrială în cîteva uzine în varianta care prevede dehidrogenarea fracției C_5 (izoamilene) într-o treaptă sau a izopentanului în două trepte. Dehidrogenarea izopentanului într-o singură treaptă nu s-a realizat se pare decît cu instalații experimentale sau în încercări de scurtă durată, în instalații industriale.

De asemenea, procedeul bazat pe acetilenă și formaldehidă realizat în Italia nu a fost transpus pînă în prezent decît la scară-pilot. Celelalte procedee sînt în prezent exploatate pe scară industrială în Europa și S.U.A.

Situația costurilor de fabricație rezultate din datele care sînt disponibile și publicate sînt redate în tabela 1.

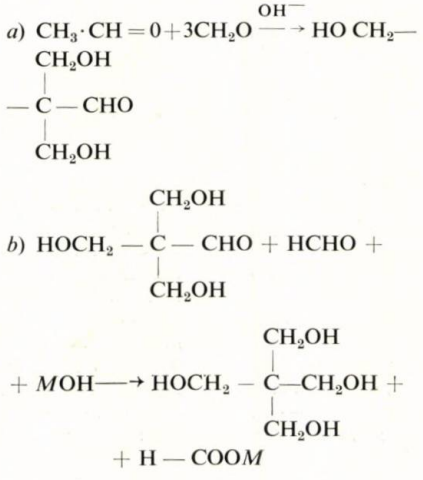
Valoarea investițiilor estimate pentru o instalație de 20 000 t/an în cazul procedeului izobutenă — formaldehidă, în care se include și valoarea, instalației de formaldehidă pornind de la metanol, se ridică la 9,5 mil. dolari, iar pentru procedeul bazat pe propenă valoarea investiției este de 8,7 mil. dolari, iar valoarea acestora crește la 15 mil. dolari în cazul unei capacități de circa 60 000 t/an.

În acest ultim caz, prețul izoprenului ar scădea de la 255 dolari/t la 195 dolari/t, respectiv cu circa 23%.

Consumul anual de izopren a crescut cu circa 50% în ultimii ani, iar pînă în 1970 se prevede să mai crească cu încă 30%, fapt ce impune realizarea de capacități mari, economice și rentabile.

UNA DIN MATERIILE PRIME DE BAZĂ PENTRU FABRICAREA RĂȘINILOR SINTETICE, UTILIZATE LA RÎNDUL LOR LA FABRICAREA LACURILOR MODERNE, O CONSTITUIE PENTAERITRITA

Legată nemijlocit de dezvoltarea pe care a luat-o în toate țările producția de lacuri speciale, cerute de diversele ramuri ale economiei naționale, corespunzător s-a urmărit să se pună la punct procedee pentru fabricarea pentaeritritei în mod rentabil, pornindu-se de la intermediari petrochimici. Baza de pornire a constituit-o reacția de condensare aldolică și Cannizzaro clasică, care folosește ca materii prime aldehida acetică și formaldehida după schema:



unde M reprezintă ionii de Na sau de Ca.

Procedeul cu îmbunătățirile aduse recent a fost realizat pe scară industrială discontinuu sau continuu. În funcție de agentul de condensare folosit, se obțin concentrații diferite de pentaeritrită. Astfel, folosind NaOH, se obțin concentrații de 80—85%, iar în cazul $Ca(OH)_2$, 70—75%. Formolul se utilizează ca soluție de 29—40%, iar acetaldehida ca soluție de 20—30%. Raportul optim formol/acetaldehidă este de 4—6/1, iar temperatura de reacție se menține în limitele 40—50°C.

Caracteristicile pentaeritritei sînt următoarele:

— Conținut de monopentaeritrită	88%(g)
— Cifră hidroxil	47,7%
— Cenușă	0,1%g.
— Culoare	albă

Pentaeritrita de 99% concentrație se obține printr-o purificare suplimentară prin dizolvare în apă, filtrare pe cărbune activ și concentrare.

Calitatea pentaeritritei are o importanță majoră asupra utilizărilor rășinilor alchidice și indirect asupra proprietăților peliculelor de acoperire, conținutul de formiat de calciu trebuind să fie sub 0,004%.

Procedeul continuu face obiectul unui patent austriac, care s-a transpus pe scară industrială în Italia. Utilajul-cheie îl constituie reactorul, care se prezintă ca o coloană cu 5 tronsoane, fiecare din ele fiind alimentată cu materiile prime în raportul 4,5 ÷ 6/1, iar raportul NaOH/CH_3CHO 1 ÷ 1,2/1.

Se obține un produs tehnic cu o concentrație de 87%, care este prelucrat în continuare după metodele clasice.

Consumurile specifice pe tonă de pentaeritrită în funcție de agentul de condensare sînt redate în tabela 2.

Interesul pentru pentaeritrită în ultima vreme a crescut mult datorită lărgirii utilizărilor acestui produs în afara domeniilor clasice cunoscute (agent de condensare pentru rășini alchidice și explozivi). Astfel, în prezent se fabrică esteri sau acetoli, care sînt utilizați ca plasti-

Tabela 2

Nr. crt.	Materia primă şi materiale auxiliare	Agent NaOH	de condensare $Ca(OH)_2$
1	Formaldehidă (soluţie 37%)	2,91	4,96
2	Acetaldehidă	0,385	0,53
3	$Ca(OH)_2$, 78%	—	0,81
4	NaOH	0,42	—
5	Acid acetic	0,8	—
6	Acid sulfuric	0,2	0,53

fianţi pentru policlorura de vinil şi copolimerii săi. Esterii din acizi graşi saturaţi sînt stabili la temperaturi de peste 200°C şi viscozitate satisfăcătoare între —40 şi +100°C, fiind utilizaţi drept componenţi pentru uleiurile lubrifiante folosite în special în tehnica rachetelor.

Preţul de vînzare al produsului a variat între 370 şi 529 dolari/t.

În anii 1966 şi 1967 au mai intrat în funcţiune în S.U.A. două instalaţii cu o capacitate de 2 200 t/an şi 11 300 t/an.

★ ★ ★

O instalaţie de fabricare a etilenei de puritate mare, prin cracare cu vapori de apă, a hidrocarburilor, urmează să intre în funcţiune în octombrie 1968 în cadrul rafinăriei de la Schnoechat — Austria. Capacitatea iniţială este de 70 000 t/an, urmînd a fi dublată în scurt timp. Etilena astfel obţinută va servi la alimentarea unei fabrici de polietilenă actualmente în construcţie în apropierea rafinăriei.

★

Un nou procedeu de obţinere a oxidului de propilenă prin epoxidarea olefinelor a fost pus la punct în S.U.A. şi urmează a fi comercializat într-o instalaţie industrială de capacitate 70 000 t/an în cadrul uzinei de la Bayport Texas.

În principiu, procedeul constă în peroxidarea etilbenzenului cu aer pentru obţinerea hidroperoxidului de etilenbenzen. Se adaugă apoi propilenă în prezenţa unui catalizator de molibdat, pentru a rezulta prin epoxidare oxidul de propilenă.

★

Un rezervor subteran pentru depozitarea gazelor urmează a se realiza la Renovo — Pennsylvania, utilizînd în acest scop energia nucleară, cu o putere de 24 kilotone, la o adîncime de 1 000 m. Construcţia acestui rezervor cu o capacitate de depozitare de cîteva milioane m^3 de gaz va începe imediat ce Comisia energiei atomice şi Ministerul de Interne vor da avizul că nu există nici un pericol pentru populaţia regiunii respective.

★

O nouă cale de fabricare a acidului cianhidric prin tratarea cărbunilor bituminoşi foarte fin măcinaţi cu amoniac într-un reactor ceramic încălzit electric la 1 250°C a fost studiată şi experimentată în S.U.A.

S-a stabilit din încercările preliminare că este posibilă realizarea economică a unei instalaţii industriale, în curs de construcţie, avînd o capacitate de 20 000 t/an, cu recuperarea negrului de fum ce rezultă ca subprodus.

★

În Polonia, tehnicienii Universităţii din Varşovia au pus la punct un reactor cu plasmă în care se obţine acetilena folosind ca materie primă gazul natural. Reactorul realizează un randament de transformare a metanului în acetilenă de 80%, prin introducerea simultană cu materia primă şi a unui jet de plasmă încălzit la 13 000°C. Este în curs de realizare un reactor prototip de capacitate mai mare, în care să se studieze dacă procedeul nu se poate aplica şi la fabricarea etilenei.

★

Capacitatea de producţie de metasilicaţi anhidrii şi hidraţi a uzinei de la Nogent-l'Artand — Franţa s-a triplat prin darea în funcţiune în ianuarie 1968 a unei noi unităţi, devenind astfel cea mai mare producătoare europeană de metasilicaţi.

★

La Frankfurt a fost dată în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate zilnică de 650 t. Ca materie primă se folosesc piritele cu conţinut scăzut în arsen, a căror ardere se efectuează în cuptoare în pat fluidizat. Oxidarea anhidridei sulfuroase se realizează după un procedeu zis cu absorbţie intermediară şi cataliză dublă, pus la punct de firma Bayer. Randamentul de conversie al anhidridei sulfuroase depăşeşte 99%.

★

Un nou compus fluorurat — hexafluoroacetona — a început a se fabrica la scară industrială în S.U.A. la Rutherford. Produsul se prezintă sub formă de gaz incolor, inflamabil, higroscopic, cu o toxicitate moderată, ce prezintă un mare interes în sintezele organice, precum şi la obţinerea celor mai diferite substanţe, de exemplu: lichid hidraulic, solvenţi adezivi, monomeri, copolimeri, produse pentru agricultură şi industria farmaceutică.

★

În Olanda, în cadrul complexului de la Pernis, va fi dată în curînd în funcţiune o instalaţie ce va produce insecticide organofosforice, comercializate sub numele de Brilan şi Supona.

Capacitatea de producţie va fi de cîteva sute tone şi este pentru prima dată în lume cînd aceste substanţe se realizează la scară industrială. Avantajul principal al acestor noi tipuri de insectofungicide îl constituie faptul că nu lasă reziduuri dăunătoare. Brilan-ul se foloseşte la protecţia recoltelor, iar Supona la distrugerea paraziţilor care atacă animalele.

★

O fabrică de sorbitol cu o capacitate anuală de 1 000 t este în construcţie la Ostrava - Cehoslovacia. Echipamentul, serviciile auxiliare şi indicaţiile tehnice sînt furnizate de întreprinderea Chemokomplex — Budapesta, după un procedeu pus la punct în R. P. Ungară şi care se aplică aici încă din 1962, în cadrul complexului de azot de la Pét.

★

În urma cercetărilor întreprinse în pilotul uzinei Omi, în Japonia este în curs de realizare o unitate industrială cu o capacitate de 15 000 t/an, folosind la materie primă butadiena. Noul procedeu, necesită utilizarea unei foarte mari proporţii de clor, dar permite obţinerea cloroprenului monomer de calitate analogă cu cea a produsului realizat după metoda clasică pornind de la acetilenă.

★

O instalaţie ce va produce zilnic 700 t de metanol pe o singură linie este în construcţie în cadrul complexului de la Ludwigshaffen şi va începe să producă la începutul anului 1969.

★

În S.U.A., în localitatea Laplace a intrat în funcţiune o instalaţie cu o capacitate proiectată de 22 700 t anual neopren, un produs din ce în ce mai competitiv pentru noile tipuri de elastomeri, de exemplu etilen-propilen-diene. Instalaţia a costat 20 milioane dolari şi va aduce o contribuţie importantă în realizarea a celor peste 30 de tipuri de cauciuc pe bază de neopren, realizate de firma Supont. Procedeul aplicat, respectiv materiile prime de la care se porneşte nu au fost publicate, dar, mai mult ca sigur, acestea sînt butadiena şi clorul, nu metoda ce utilizează acetilena şi acid clorhidric, deoarece butadiena rezultă ca coproduct la fabricarea etilenei.

★

În cursul acestui an, în Anglia urmează să intre în funcţiune o instalaţie ce va produce anual 7 000 t de etilen-amine, în cadrul complexului de la Baglan Bay. Capacitatea noii instalaţii nu numai că va asigura necesarul intern, dar va produce disponibilităţi pentru export.

★

Un nou medicament împotriva astmului alergetic a fost pus pe piaţa engleză, cunoscut sub numele de Intal (cromoglicat), în mai multe clinici, cu rezultate foarte bune atît la copii cît şi la adulţi.

★

★

În Anglia, în cadrul complexului de la Stallinborough au început construcţiile pentru o instalaţie ce va produce TiO_2 după procedeul clorhidric, avînd o capacitate iniţială de 40 000 t/an. Procedeul a fost pus la punct de firma Laporte în colaborare cu o firmă din S.U.A. care exploatează deja o fabrică de 20 000 t/an, folosind această metodă. Investiţiile vor fi de 7 milioane lire sterline, punerea în funcţiune fiind prevăzută pentru 1970.

★

O fabrică de îngrăşăminte complexe după procedeul Norsk Hydro a fost construită în localitatea Tunis-Carolina de Nord. Instalaţia a costat 32 milioane dolari şi a fost dată în exploatare fără mari greutăţi. Capacitatea, precum şi sorturile produse nu au fost publicate.

★

Prima fabrică din lume ce va produce oxid de propilenă prin oxidarea directă a propilenei urmează să intre în funcţiune înainte de sfîrşitul anului în curs. Instalaţia cu o capacitate de 60 000 t/an costă 5,3 milioane lire sterline. Preţul de cost al tonei de oxid de propilenă este de 71,2 lire, fiind defalcat astfel:

	lire/tonă
Propilenă 15 lire/tonă	11,4
Izobutan 1o lire/tonă	30,0
Utilităţi	22,0
Manoperă, întreţinere	11,0
Amortizare (15%)	13,0
Total preţ de cost	87,4

Din acesta se scade valoarea produsului secundar ce rezultă, şi anume alcool butilic terţiar de 16,2 lire (7 lire/tonă alcool), devenind astfel 71,2 lire.

★

În S.U.A., pe coasta de est, urmează a se realiza o fabrică ce va produce anual 75 000 t de aluminiu, urmînd ca în următorii ani producţia să se dubleze. Darea în funcţiune este prevăzută pentru 1970. Aceeaşi firmă Pechiney realizează şi în Iugoslavia, la Titograd, o instalaţie de acelaşi tip cu o capacitate de 200 000 t/an alumină şi 50 000 t de aluminiu.

★

La Songine — Mongolia —a intrat în producţie un complex farmaceutic construit cu ajutorul Ungariei, cel mai mare de acest fel din Asia. Instalaţiile produc ser şi antibiotice pentru uz veterinar. În acest fel se satisface o mare parte din necesarul intern.

★

Ca urmare a deschiderii unor noi mine şi a dezvoltării staţiilor de concentrare a piritei, în cadrul fabricii de la Boliden — Suedia — se va construi, de către firma Lurgi, o instalaţie nouă de acid sulfuric, cu o capacitate de 250 000 t anual, ajungîndu-se astfel a se produce aici peste 700 000 t de acid monohidrat. O parte din utilaje vor fi confecţionate în Suedia. Procedeul aplicat aici permite o recuperare mare a sulfului, înlăturînd problemele legate de poluarea apei şi aerului. Oxidul de fier lipsit de arsen rezultă ca subprodus şi poate fi valorificat o dată cu acesta din urmă.

★

Creşterea mai ales în ultimii trei ani a preţurilor la unele materii prime folosite în industria îngrăşămintelor, ca de exemplu la sulf, a impulsionat dezvoltarea metodelor de fabricare a îngrăşămintelor cu fosfor cu solubilitate mare în apă pe linia atacului cu acid azotic, reducîndu-se astfel parţial sau total consumul de acid sulfuric.
În tabela ce urmează se prezintă această variaţie şi modul cum a influenţat preţul unor produse intermediare din industria îngrăşămintelor.
Creşterea preţului de cost în Europa apuseană dolari/tonă

	1964	1968
Sulf	28	47
Acid sulfuric M.H.	11	18
Acid fosforic (100%)	135	170
Amoniac	70	50

Pentru a nu influenţa preţul îngrăşămintelor s-au pus la punct diverse procedee de atac cu acid azotic, al cărui preţ de revenire scade o dată cu cel al amoniacului, aşa cum rezultă din datele de mai sus. O altă cale de a înlătura această dependenţă este utilizarea acidului fosforic electrotermic, care în cazul unei energii electrice ieftine, cum este în S.U.A., şi anume 0,24 cenţi/kWh, concurează acidul pe cale umedă preţul de cost fiind mai mic.

★

Un nou procedeu de fabricare a îngrăşămintelor de tip nitrofosfaţi a fost industrializat cu succes în instalaţia de la Lovosice, care funcţionează deja de patru luni, de către firma Kaltenbach după o licenţă cehoslovacă. Caracteristica procedeului constă în modul de răcire a pulpei în vederea separării azotatului de calciu, ce se realizează prin injectarea directă în soluţie a unui agent frigorific cu volatilitate mare, de exemplu butan, propan, CO_2, sau introducerea la temperatură joasă a unui lichid nemiscibil ca white spirit. În acest fel, separarea azotatului de calciu e avansată, ceea ce duce la o solubilitate în apă a P_2O_5-ului de peste 95—98%.
În tabela ce urmează se prezintă costurile de producţie pentru sortul 20-20-0 realizate într-o instalaţie de capacitate 410 000 t/an.

	dolar/tonă îngrăşămînt
Amoniac 50 dolari/tonă	7,5
Acid azotic (100%) 19 dolari/tonă	17,6
Rocă fosfatică (33% P_2O_5) 13 dolari/tonă	8,8
Pierderi (1%)	0,5
Utilităţi, manoperă, întreţinere	10,3
Amortizare, profit	neindicat
Total costuri fabricate	44,7

O reducere a costului amoniacului numai cu 1 dolar pe tonă reduce corespunzător preţul îngrăşămîntului NP.

În Spania este în construcţie o fabrică asemănătoare cu cea din Cehoslovacia.

★

Un catalizator nou a cărui compoziţie şi mod de obţinere nu au fost publicate se foloseşte cu succes la obţinerea metanolului la presiune joasă.
O instalaţie de capacitate 100 000 t/an funcţionează mai bine de un an la Billingham-Anglia, fără ca acesta să fie necesar a se schimba. În cadrul aceleiaşi uzine s-au folosit pentru prima dată în această fabricaţie şi compresoarele centrifugale.
Datorită noului catalizator şi a utilajelor arătate a fost posibilă reducerea preţului de cost cu 3 lire pe tona de produs.

★

Creşterea preţului de cost al sulfului în S.U.A. în ultimele 12 luni de la 28 dolari/tonă la 41 dolari/tonă, ceea ce afectează corespunzător şi preţul acidului sulfuric cu 1,25 dolari/tonă, reflectîndu-se astfel asupra acidului fosforic de cale umedă, a pus problema dezvoltării fabricării acidului fosforic electrotermic, în mod special în regiunile unde energia electrică este ieftină. Acolo unde curentul electric costă 0,04 la 0,05 cenţi pe kWh, iar sulful 41 dolari/tonă, acidul electrotermic este mai ieftin. Un studiu tehnico-economic întocmit pe baza rezultatelor obţinute în două fabrici de acid fosforic — una pe cale electrotermică şi cealaltă pe cale umedă — de capacitate 200 000 t/an P_2O_5, situate ambele în Florida, a arătat că în primul caz acidul revine la 74,95 dolari pe tonă de P_2O_5, iar în al doilea la 83,38 dolari, fiind deci cu circa 8 dolari mai scump.

RECENZIE

H. DETERMANN
Gel Chromatography. „Cromatografia pe gel". Springer — Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1968, 195 p.

Metoda cromatografică pe gel, cunoscută de aproximativ zece ani, s-a dezvoltat foarte repede ca urmare a avantajelor evidente pe care le are faţă de alte metode în separarea, purificarea şi analiza unor amestecuri de substanţe.
În cartea sa „Cromatografia pe gel" apărută în ediţia germană în 1967 şi într-o ediţie în limba engleză în 1968, H. Determann, unul dintre cei care au adus contribuţii în acest domeniu, expune în cele cinci capitole aspectele teoretice şi aplicative cele mai caracteristice ale acestei metode cromatografice în plină dezvoltare.
În capitolul introductiv se prezintă principiul metodei cromatografice pe gel, terminologia folosită, precum şi istoricul acestei metode.
În cel de al doilea capitol sînt descrise materialele şi metodele folosite în cromatografia pe gel. După o prezentare a caracteristicilor generale a gelurilor utilizate, se dau indicaţii asupra preparării

unor geluri hidrofile, ca de exemplu cele pe bază de dextran, geluri poliacrilamidice sau geluri pe bază de agar, ca şi a unor geluri organofilice, ca de exemplu derivaţi sephadex, geluri acrilice, polistirenice etc. De asemenea se prezintă caracteristicile structurale şi de utilizare a unor geluri comerciale. În continuare se dau detalii privind instalaţiile folosite: coloane, pompe de alimentare pentru eluent, detectoare, colectoare de fracţiuni etc. O atenţie deosebită se acordă descrierii tehnicii experimentale în cele trei variante de efectuare a separărilor cromatografice pe gel: în coloană, pe strat subţire şi în centrifugă.

În scopul de a putea face aprecieri privind posibilităţile ca şi limitele cromatografiei pe gel, în capitolul III se tratează unele probleme teoretice. Astfel de probleme se referă la evaluarea numerică a datelor experimentale, eficacitatea coloanelor cu gel, alte aspecte teoretice utile pentru interpretarea rezultatelor, afinitatea substanţei dizolvate faţă de gel.

Ultimele două capitole (cap. IV şi V) sînt destinate prezentării aplicaţiilor cromatografiei pe gel. Capitolul IV expune tipuri diferite de aplicaţii. Astfel se arată că filtrarea pe gel se aplică în cazul cînd sînt diferenţe mari între dimensiunile moleculelor substanţelor de separat ca de exemplu în cazul separării unor compuşi macromoleculari, fie de săruri, fie de compuşi organici de masă moleculară joasă ce au fost folosiţi pentru extracţie, pentru reacţii de modificare sau pentru complexarea compuşilor macromoleculari. În cazul diferenţelor mici între dimensiunile moleculelor componenţilor de separat (în deosebi compuşi macromoleculari), cromatografia pe gel poate realiza de asemenea fracţionări obţinîndu-se diagrame obişnuite de eluţie.

Cromatografia pe gel poate servi de asemenea la determinarea de mase moleculare medii ale compuşilor macromoleculari pe baza unei calibrări corespunzătoare, procedeu ce s-a aplicat la proteine ca şi la studiul unor sisteme polidisperse de compuşi marcromoleculari naturali şi sintetici.

Capitolul V prezintă cu exemplificări, domeniile în care s-au obţinut pînă în prezent rezultatele cele mai spectaculoase, ca de exemplu în enzimologie (izolări de enzime, studii de reacţii enzimatice), în endocrinologie, în studiul proteinilor din plasmă, în studiul unor polizaharide şi altele.

În cele aproape 200 de pagini ale cărţii, autorul reuşeşte să expună clar şi sistematic conţinutul unui material bibliografic deosebit de bogat. De asemenea descrierea detaliată a tehnicii de lucru dă posibilitatea cercetătorilor să-şi însuşească uşor şi să aplice metoda cromatografiei pe gel.

Chiar dacă cromatografia pe gel s-a dezvoltat pînă în prezent mai mult în direcţia studierii unor produşi macromoleculari naturali, autorul reuşeşte să atragă atenţia şi asupra posibilităţilor, ca şi asupra interesului prezent, dar mai ales de viitor, pe care-l prezintă cromatografia pe gel şi în studiul altor produşi, ca de exemplu în cel al polimerilor sintetici.

AUSTIN V. SIGNEUR

Guide to gas chromatography literature. „Ghid pentru literatura privind cromatografia de gaze". 2, Plenum Press Data Division New York, 1967, 379 p.

Numărul mare de lucrări originale din domeniul cromatografiei de gaze privind teoria, instrumentaţia, metodologia şi aplicaţiile acesteia, care apar anual este atît de mare încît se impune sprijinirea cercetătorilor din acest domeniu.

Cartea răspunde acestei necesităţi conţinînd aproape 8 000 de trimiteri bibliografice apărute în diverse publicaţii după editarea de către acelaşi autor în 1964 a volumului I. (Trimiterile bibliografice constau dintr-un număr de ordine, numele autorilor, titlul lucrării şi revista sau carte în care a apărut lucrarea respectivă). Aceste trimiteri sînt aşezate în ordinea alfabetică după primul autor.

Pentru o mai bună utilizare a acestor trimiteri bibliografice cartea conţine un index de autori, precum şi un index de subiecte. Faţă de volumul I cu bibliografia apărută pînă în 1964, indexul de subiecte este redactat mai detaliat uşurînd şi mai mult consultarea bibliografiei.

Fără a avea pretenţia că modul de sistematizare a materialului bibliografic ar fi cel mai bun, cartea este de un real folos pentru cercetătorii care lucrează în domeniul cromatografiei de gaze.

LĂMPI COMPLETE CU VAPORI DE MERCUR, DE JOASĂ PRESIUNE DE LA 4 W LA 30 W, PENTRU MONTAREA LOR ÎN RECIPIENTE DE REACŢIE SAU REACTOARE.

VĂ RUGĂM CEREŢI PROSPECTUL NOSTRU DETALIAT

BUBLICOM

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136–402–13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133–135, Bucureşti. Index 43404

uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric

NĂVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

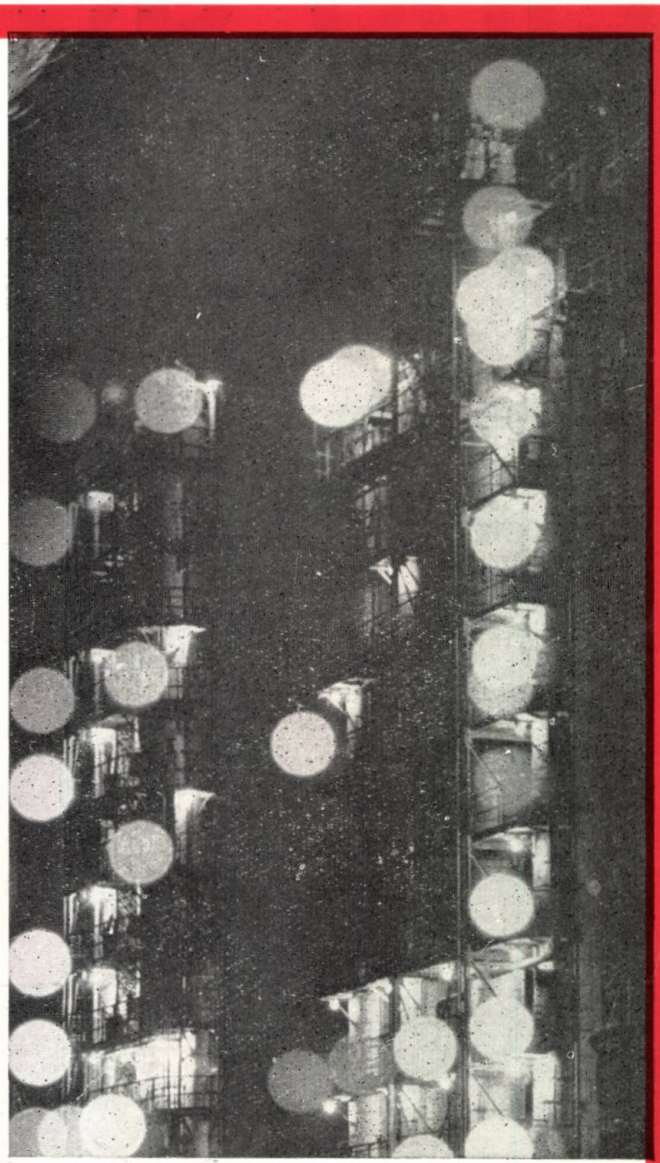
- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

UZINA DE PRODUSE SODICE

GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

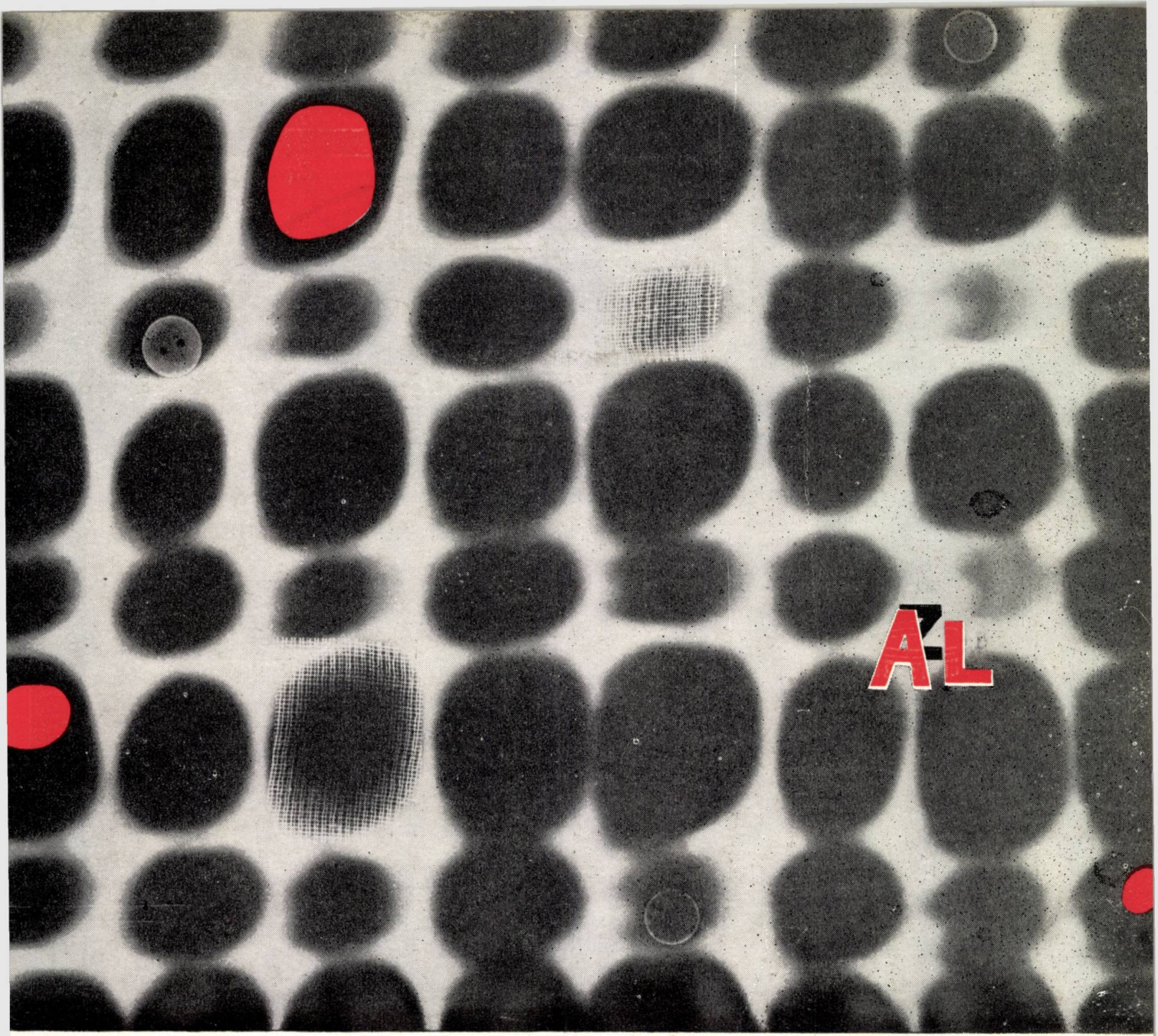
— *calitate extra* — Na_2CO_3 — 99%;
— *calitate superioară* — Na_2CO_3 — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH — 98,7%;
— *calitate I* — NaOH — 97,2%

SILICAT DE SODIU:

solid: — *neutral* $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— *alcalin* $\left(\frac{1}{2}\right)$;
lichid: 38/40°Bè.



COMBINATUL CHIMIC

Craiova

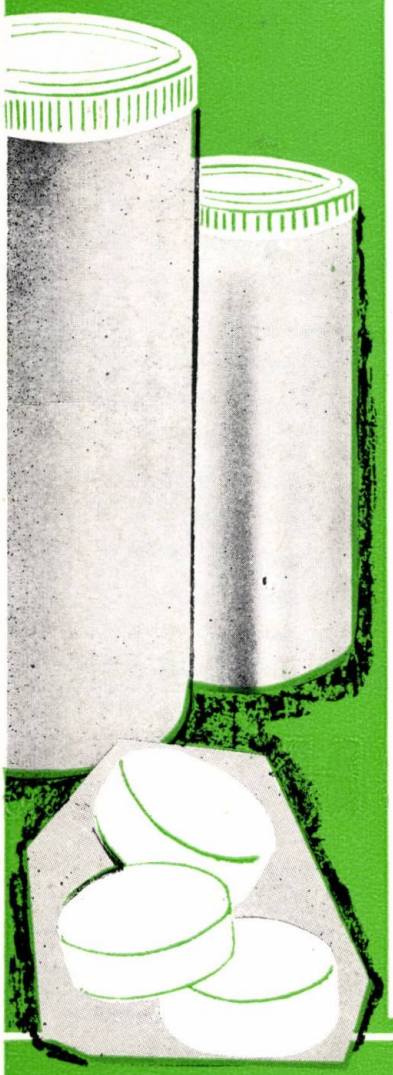
produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min, 97,5% vol. azot
- AZOTAT AMONIU:
  îngrășământ agricol granulat, conținut
  în azot: min. 34,5%
  umiditate: max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metalului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

MEDICAMENTE

UMB

BUCUREȘTI



UZINA DE MEDICAMENTE

BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea 246

Produce:

GRISEOFULVIN — Flacoane de 20 ml cu 60 comprimate

Proprietăți fungistatice față de numeroase varietăți de tricofiton, epidermofiton. Se administrează per os.

PIRAZINAMIDA — Flacoane cu 20 de comprimate

Este un produs tuberculostatic de sinteză, cu acțiune rapidă dar de scurtă durată, dată fiind apariția precoce a rezistenței.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 comprimate
0,025

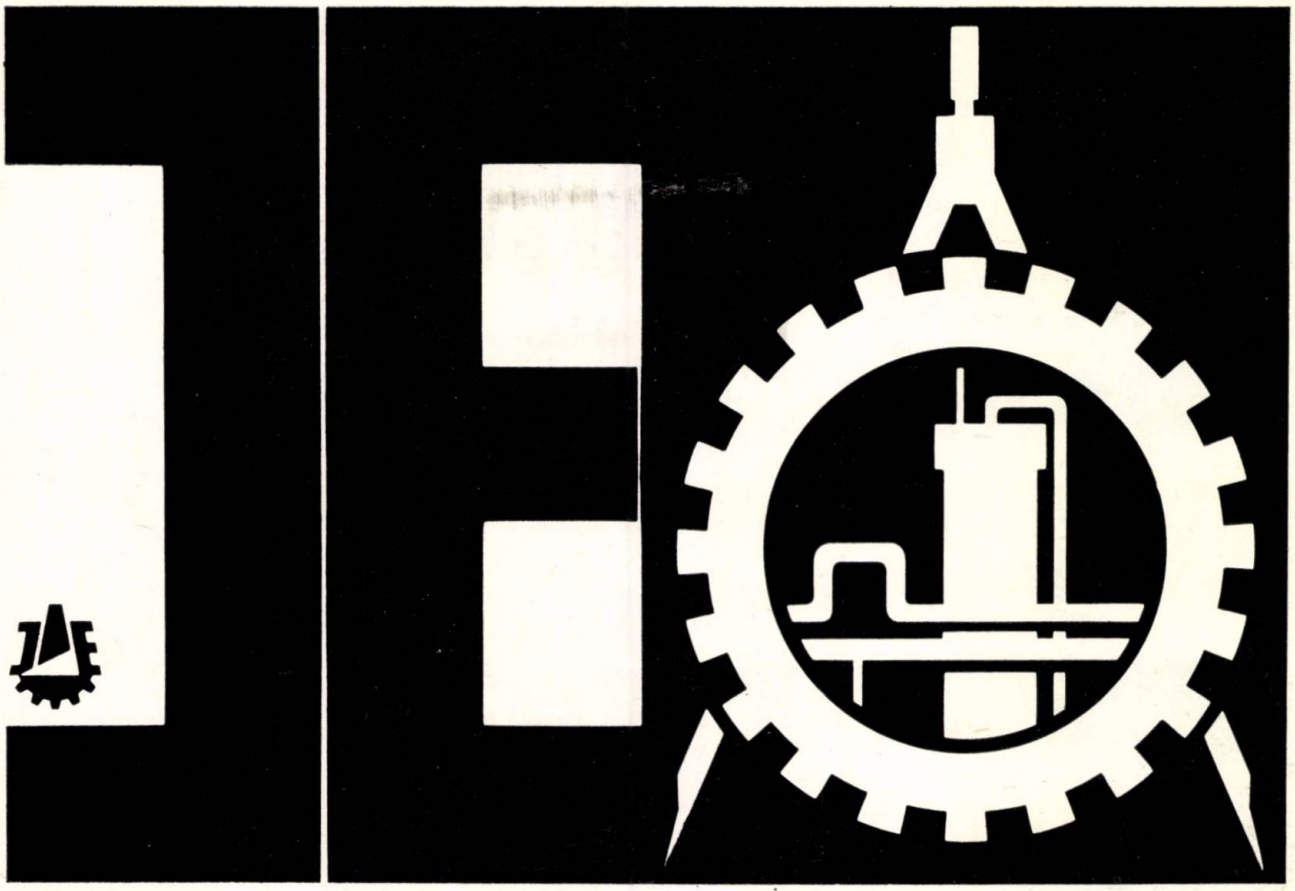
Are acțiuni fiziologice multiple:
— Acțiune simpatică și parasimpatică.
— Acțiune cardiovasculară.
— Acțiune periferică.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 comprimate
0,002

— Acțiune antihistaminică.
— Acțiune anestezică locală.
— Acțiune centrală.

POLIMIXIN „B" — Flacoane a 12 comprimate
sulfat

Administrată per os, polimixina este bine suportată, efectele secundare fiind de mică importanță, ceea ce se explică prin faptul că substanța nu se resoarbe din traiectul digestiv. La administrarea parenterală substanța nu pătrunde în cavitățile seroase și este eliminată la nivelul renal 60%.



INVEST EXPORT

INVEST EXPORT prezintă un amplu program de export

EXECUTĂM ȘI EXPORTĂM

Proiectări, livrări și montări de instalații industriale.
instalații și mașini pentru industria grea, industria chimică, industria constructoare de mașini, prelucrarea de materiale plastice și elastice, industria alimentară și construcții neindustriale ca:

Laminoare
Instalații de preparare a minereurilor și instalații siderurgice
Concasoare și instalații de sortare
Instalații de turnătorie
Instalații pentru fabricarea de:
- produse ale industriei chimice anorganice și îngrășăminte.
- produse ale chimiei organice și petrochimice
- insecticide (între altele și DDT)
- Adezivi
- Acizi grași

Instalații pentru distilarea glicerinei, a acizilor grași și a alcoolilor grași
Instalații pentru recuperarea solvenților
Instalații pentru producerea de gaze tehnice
Uzine de tablaj
Uzine de sîrmă și cabluri de sîrmă
Instalații pentru zincare
Instalații transformatoare
Instalații pentru fabricarea de aparate de măsurat
Instalații pentru producerea de materiale plastice, elastice, rășini și produse de fibre sintetice
Instalații pentru prepararea uleiurilor și grăsimilor vegetale
Fabrici pentru producerea zahărului din sfeclă
Fabrici pentru producerea zahărului din trestie de zahăr
Instalații auxiliare ale industriei zahărului
Instalații pentru prepararea alcoolului
Ateliere
Instalații de seră
Echipament pentru teatre
Construcții pentru așezăminte culturale pentru diferite destinații

LIVRĂM DE ASEMENEA ȘI URMĂTOARELE MAȘINI SEPARATE:

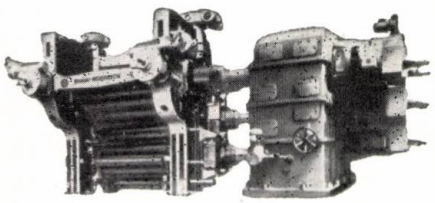
Mașini auxiliare pentru laminoare
Valțuri pentru industria metalurgică
Concasoare și mori
Mașini pentru prepararea minereurilor după cum urmează:
- separatoare magnetice
- mașini de flotație și mori
- mașini de turnat

Macarale pentru industria metalurgică
Angrenaje
Instalații pentru presarea baloturilor de bumbac
Aparate chimice și utilaje separate
Mașini pentru prelucrarea materialelor plastice și elastice
Mașini de trefilat sîrmă și războaie de țesut sîrmă
Mașini de cablaj
Mașini de împletit rapid
Mașini pentru producerea de electromotoare și autogeneratoare ca și pentru producerea de subansambluri și tehnica semiconductorilor
Prese de ulei

INVEST EXPORT

DEUTSCHER INNEN- UND AUßENHANDEL
DDR — 108 Berlin — Taubenstraße 7/9
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Telefon: 22 04 71* — Telegramme: Diainvesta — Telex: 011 2695 diai dd

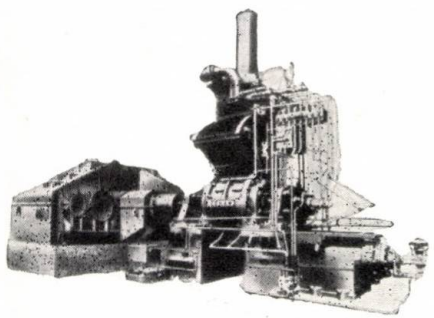
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36" (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100" (2 540 mm) ; distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

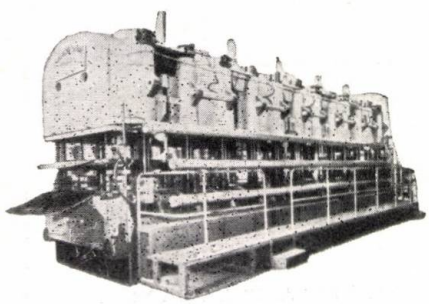


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

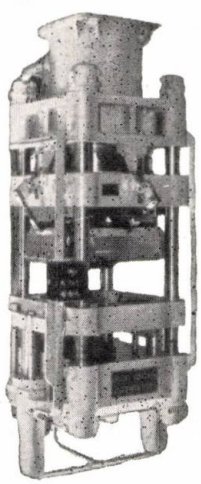


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′ × 7′ (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min., în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

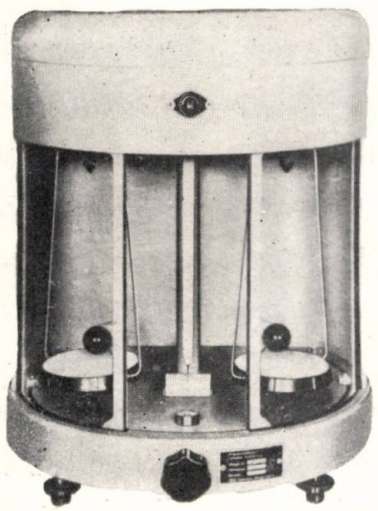
P8035

PUBLICOM

Cîntare de precizie
Cîntare pentru analize

Cu ajutorul cîntarelor produse de uzina VEB Wägetechnik RAPIDO pot fi rezolvate toate problemele de cîntărire — deci și ale dumneavoastră.
Mari unități industriale, institute, instituții de învățămînt, laboratoare și unități comerciale din numeroase țări lucrează cu aceste cîntare declarîndu-se pe deplin satisfăcuți cu rezultatele obținute.

Cîntare de precizie tip 612-03

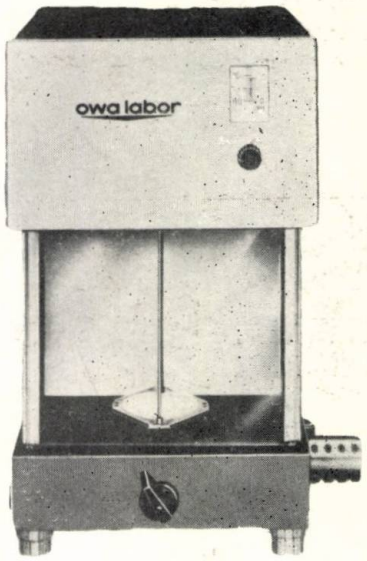


Indicate pentru dozarea rețetelor și amestecurilor, pentru efectuarea de experiențe, ca și pentru verificare și control în secțiile de recepționare din unitățile de producție.

Cîntare cu două talere OWA LABOR tipurile 705.21 . . . 705.51

Această serie de tipuri universale cuprinde patru cîntare cu două talere, care funcționează pe baza principiului de compensare și reunește toate avantajele tehnicii moderne de cîntărit.
Pentru prima dată au fost introduse 200 de diviziuni ale scalei.
Dispune de siguranțe de transport montate.
La cerere, se livrează și cu dispozitiv de agățare pentru cîntărirea în suspensie.

Cîntare cu un singur taler OWA LABOR tip 707.04



Noul nostru cîntar pentru analize, cu sarcina maximă de 200 g, funcționează după principiul substituției.
Acest cîntar de mare precizie corespunde cerințelor crescînde ale industriei, științei și muncii de cercetare.

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK-OPTIK M. B. H.
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-,WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
EXPORTEUR DER ERZEUGNISSE DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG — REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

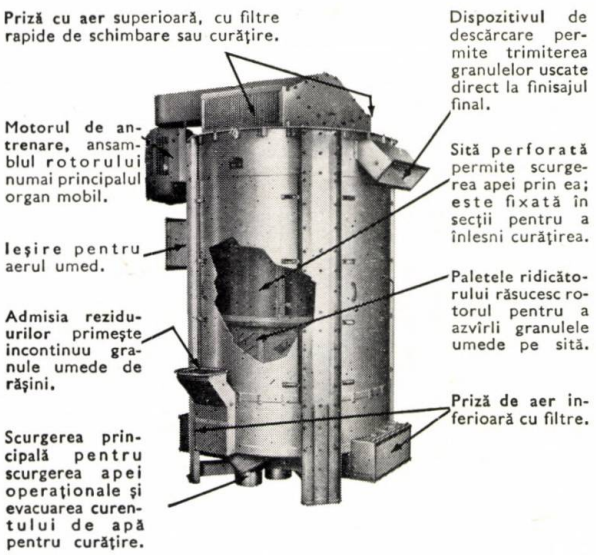
Importator: Fa — Tehnoimport — București

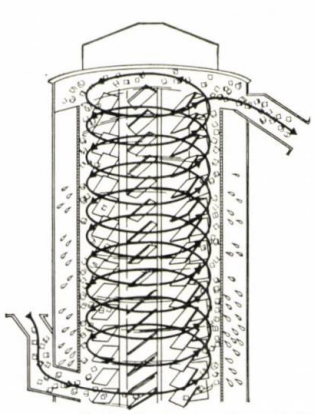
PUBLICOM

USCĂTOARE
HART-CARTER
SPIN-AWAY®

deshidratează reziduurile de răşini mai repede, Costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale

Deshidratează cu uşurinţă reziduurile într-un flux tehnologic continuu, fără să necesiteze căldură auxiliară.





Un singur organ în mişcare: un rotor central. Acest element component constă dintr-o serie verticală de palete de rotor, din oţel inoxidabil, echilibrate, care sînt dispuse de la bază pînă la partea de sus a uscătorului. Granulele de reziduuri pătrund pe la baza uscătorului. Rotorul aruncă apa afară, în timp ce granulele sînt ridicate spre partea de sus a uscătorului, unde sînt descărcate. O casetă staţionară, perforată, în jurul rotorului, permite apei să scape şi să fie recuperată la baza uscătorului, realizîndu-se astfel un sistem continuu.

Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12 000 lb (1 lb = 0,453 kg) pe oră. Informaţii complete, la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi.

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
Cable Address: CAMACO
655 19th Avenue N.E. • Minneapolis, Minn. 55418, U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY ®

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique. Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

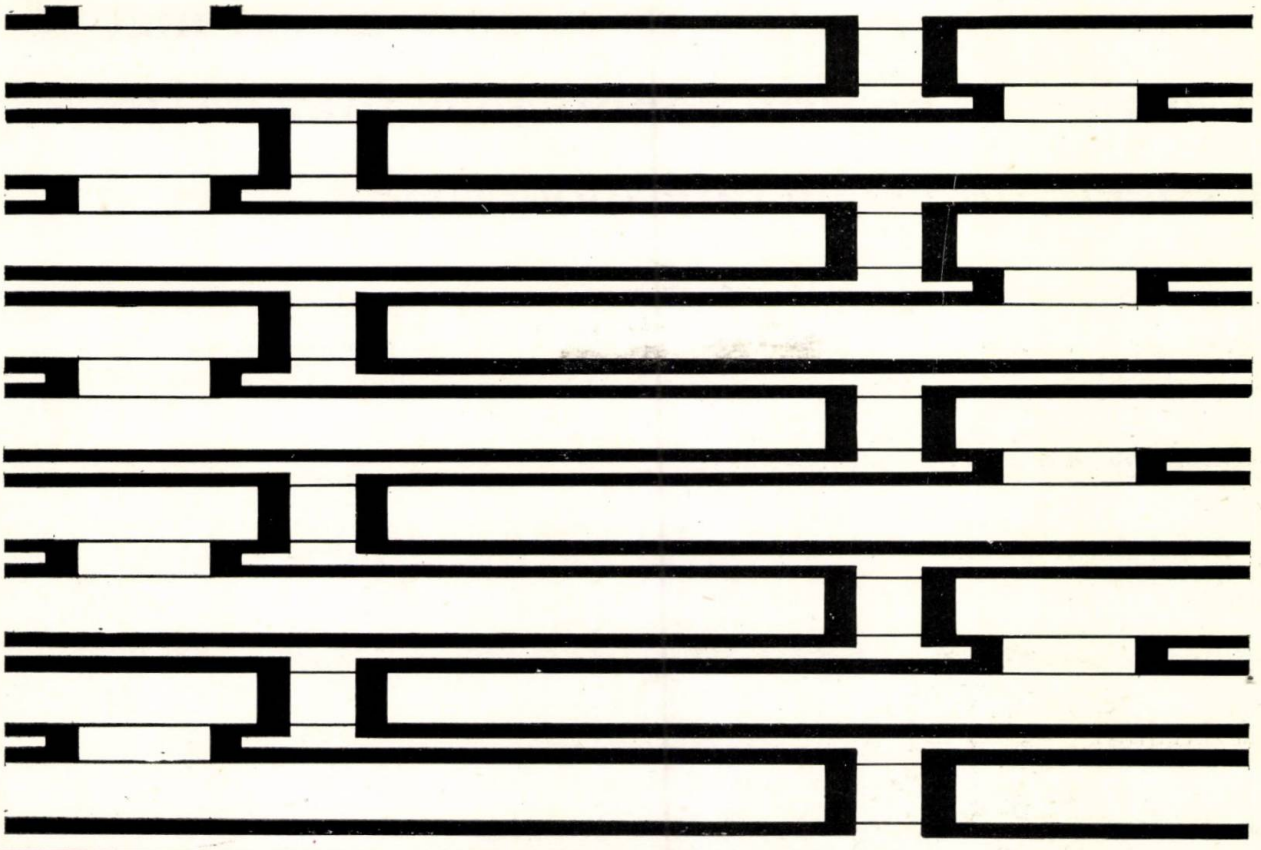
REDACTION

ROUMANIE — BUCAREST, Bd. N. Bălcescu nr. 16

Abonnements par

I. I. S. C. CARTIMEX

Bucarest, Boîte postale 134—135



KOROBON®

UN MATERIAL AVANTAJOS PENTRU TOATE PROCESELE DE TRANSMITERE A CĂLDURII

Este mult superior celorlalte materiale, prin faptul că întruneşte o serie de calităţi termice, chimice şi fizice. Poate fi aplicat în mod eficient în unităţi chimice şi alte obiective de acest gen, unde este nevoie de condiţii optimale de transmitere a căldurii în procesul tehnologic. Se caracterizează prin următoarele calităţi deosebite:
— termoconductibilitate superioară, dilataţie termică scăzută, rezistenţă mare la schimbări de temperatură, rezistenţă faţă de agenţi chimici (cu excepţia unor agenţi puternici de oxidare), bună conductibilitate electrică.

DIN PROGRAMUL DE LIVRĂRI KOROBON FAC PARTE:

— Camere de transmitere a căldurii şi de absorbţie, condensatori cu plăci, radiatoare cu răcire în curent încrucişat, transmiţători de căldură prin imersiune, camere de răcire pentru electrozi, degete (ştifturi) de răcit şi încălzit.
— Virole de coloană, capete şi baze de coloane, ajutaje de coloană.
— Ţevi, piese racordoare, corpuri intermediare, coturi, racorduri în formă de T şi cruce, ventile.
— Plăci, rigle, racorduri, părţi intermediare.
— Răşini şi pulbere, material izolant, lac.

KOROBON — MARCĂ ÎNREGISTRATĂ PENTRU ELECTROGRAFIT IMPREGNAT CU RĂŞINI SPECIALE.
KOROBON REZOLVĂ ŞI PROBLEMELE DV. LEGATE DE TRANSMITEREA CĂLDURII.
CEREŢI INFORMAŢII — KOROBON, CARE VĂ STAU ORICÎND LA DISPOZIŢIE.

VEB ELEKTROCHEMISCHES KOMBINAT BITTERFELD DDR-44 BITTERFELD

DIVEST EXPODERT

Deutscher Innen- und Aussenhandel DDR-108 Berlin, Taubenstrasse 7—9
Telegramm: DIAINVESTA
Telex: 011 2695 diaie dd
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

De ce sticla QVF este recunoscută ca cel mai bun material pentru conductele folosite în procedeele de prelucrare modernă?

Rezistență mare la coroziune

Conducta QVF este confecționată din sticlă borosilicică, cu coeficient de dilatație mic. Această sticlă rezistă la mai multe substanțe chimice decît orice alt material folosit în industria chimică și de prelucrare. De fapt ea rezistă la aproape toate substanțele chimice cunoscute, cu excepția acidului fluorhidric, fosforic, în soluții concentrate și de hidroxizi alcalini.

O analiză tipică a sticlei QVF (greutatea în %)

Silice (SiO_2)	80,60
Oxid de sodiu (Na_2O)	4,15
Oxid de aluminiu (Al_2O_3)	2,20
Oxid de fier (Fe_2O_3)	0,04
Oxid de bor (B_2O_3)	12,60
Oxid de calciu (CaO)	0,10
Oxid de magneziu (MgO)	0,15
Clor (Cl)	0,10

Înaltă rezistență termică-Dilatare termică redusă

Sticla borosilicică QVF are un coeficient de dilatare termică de 32.10^{-7}/°C între 0 și 300°C. Astfel, dilatarea termică a segmentelor de conductă instalate este practic neglijabilă. Sticla QVF permite folosirea conductelor pînă la 300°C cu variații de temperatură de 150°C.

Devierea de la coaxialitate nu este o problemă

Afară de racordurile plane, conductele au și posibilitatea unor racorduri sferice, ceea ce permite orientarea conductei. Reglarea axei și schimbarea direcției pînă la 3° se realizează fără dificultate.
Afară de aceasta se pot folosi mufele P.T.F.E.-QVF care permit orientări în orice direcție și asigură rezistența instalației la vibrații.

Nici un pericol de contaminare cu elemente trasoare

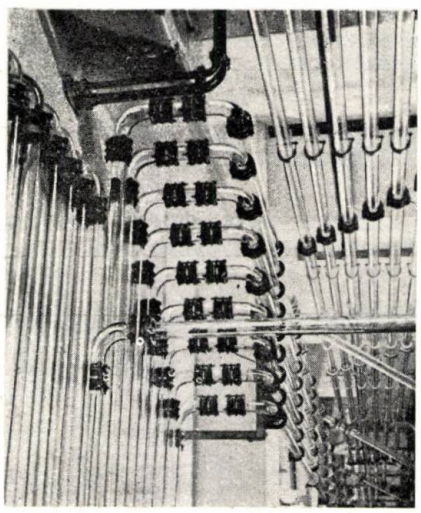
Dat fiind că sticla borosilicică nu conține aproape nici un metal trasor, ca de exemplu cupru, zinc, plumb, mangan, crom, arsen și bariu, conducta de sticlă QVF nu poate contamina substanțele pe care le transportă.

Depuneri reziduale reduse și o mai mare puritate a produselor

Înalta rezistență la coroziune și suprafața foarte lucie a conductei de sticlă QVF nu permit depuneri reziduale și nici acumularea de impurități și particule. Astfel se reduce contaminarea produselor și se facilitează curățirea conductei.

Transparența

Transparența conductei de sticlă QVF permite verificarea vizuală instantanee a circulației, culorii, purității sau clarității produselor.



O gamă completă de dimensiuni și accesorii

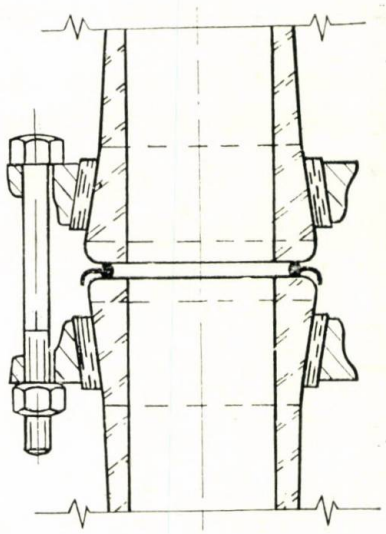
Conductele de sticlă QVF pot fi livrate în sortimente cu diametru interior variind de la 15 la 600 mm și în lungimi pînă la 3 m. Gama completă a unităților standard permite flexibilitate la instalare:
Țevi cotite, coturi, robinete, racorduri, adaptoare și distanțiere sînt numai cîteva din accesoriile QVF ce pot fi utilizate la instalarea unei conducte QVF.

Racordare ușoară la alte materiale

Racorduri speciale permit adaptarea conductei de sticlă QVF la orice alt material.

Cuplaj etanș

Există diverse forme de cuplare etanșă. Instalația standard se face cu ajutorul unei garnituri interfaciale cu flanșe de sprijin din material plastic sau metal, care sînt bulonate pentru a menține racordul rigid. Materialul garniturii este în mod normal P.T.F.E. care dispune de o rezistență chimică asemănătoare sticlei.



Aranjament de racord tip arătînd garnitura semi-inelară din P.T.F.E. în poziție.

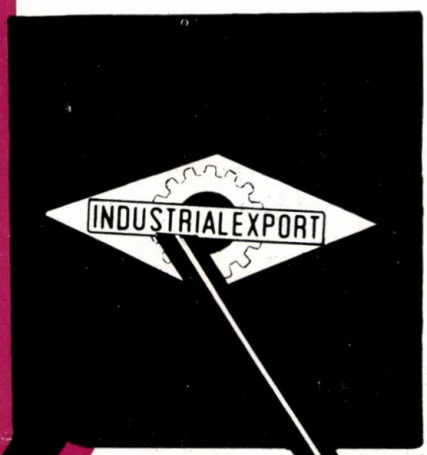
Instalații și conducte de sticlă QVF pot fi văzute la Standul Nr. D.138, al Expoziției Industriale Britanice, din București, între 17 și 27 octombrie 1968.

QVF Limited

Duke Street, Fenton, Stoke-on-Trent, Staffs., Anglia.
Tel: Stoke-on-Trent 32104/8 Grams: QVF Stoke-on-Trent Telex: 36120

PUBLICOM

INDUSTRIALEXPORT



INDUSTRIALEXPORT

ROMANIA

Offers and supplies upon request COMPLETE CHEMICAL PLANTS for the inorganic and organic chemical industries and non-ferrous metallurgy on the basis of own processes or in co-operation with other licence owners.

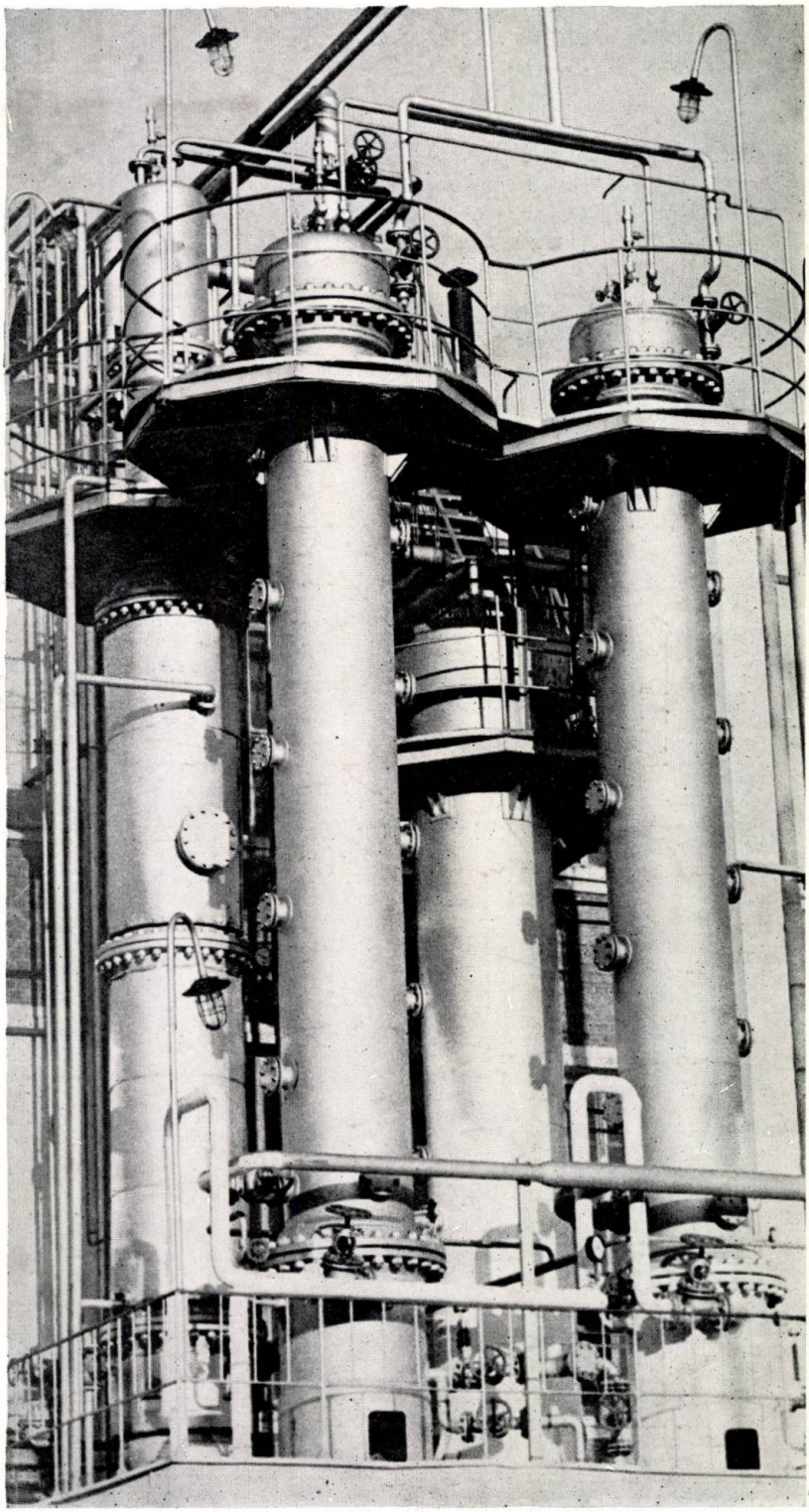
Supplies and services offered by INDUSTRIALEXPORT include:

— research works and location studies;
— designs and knowhow;
— technical assistance for erection and commissioning the plants and training of the owner's operating personnel in Romania;
— equipment, machinery and apparatus required for the production and starting up of the installations at guaranteed parameters.

A name worth being included in your note-book

INDUSTRIALEXPORT

2, Gabriel Péri Street
Bucharest — Romania
Telephone: 116
Telex: 214
Cables: INDEXPORT



COMBINATUL CHIMIC BORZESTI, livrează:

Clor lichid
Sodă caustică
Acid clorhidric

Clorură de calciu
Clorură de aluminiu
Clorură de var

1968 OKT. 1 6

INSECTICIDE TEHNICE

Detoxan® (1, 1, 1-Tricloro-2,2-di-(p,clorfeniletan)
Hexacloran (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexaclorciclohexan)

CONDIŢIONATE

Detox 5®
Heclotox 3®
Heclotox 1,5®
Duplitox 5 + 3

FUNGICIDE AGRICOLE

Criptodin®
Solvenţi
Clorură de metilen
Tricloretilenă

MASE PLASTICE

Policlorură de vinil

Combinatul Chimic Borzesti

E 1446

[R]

9

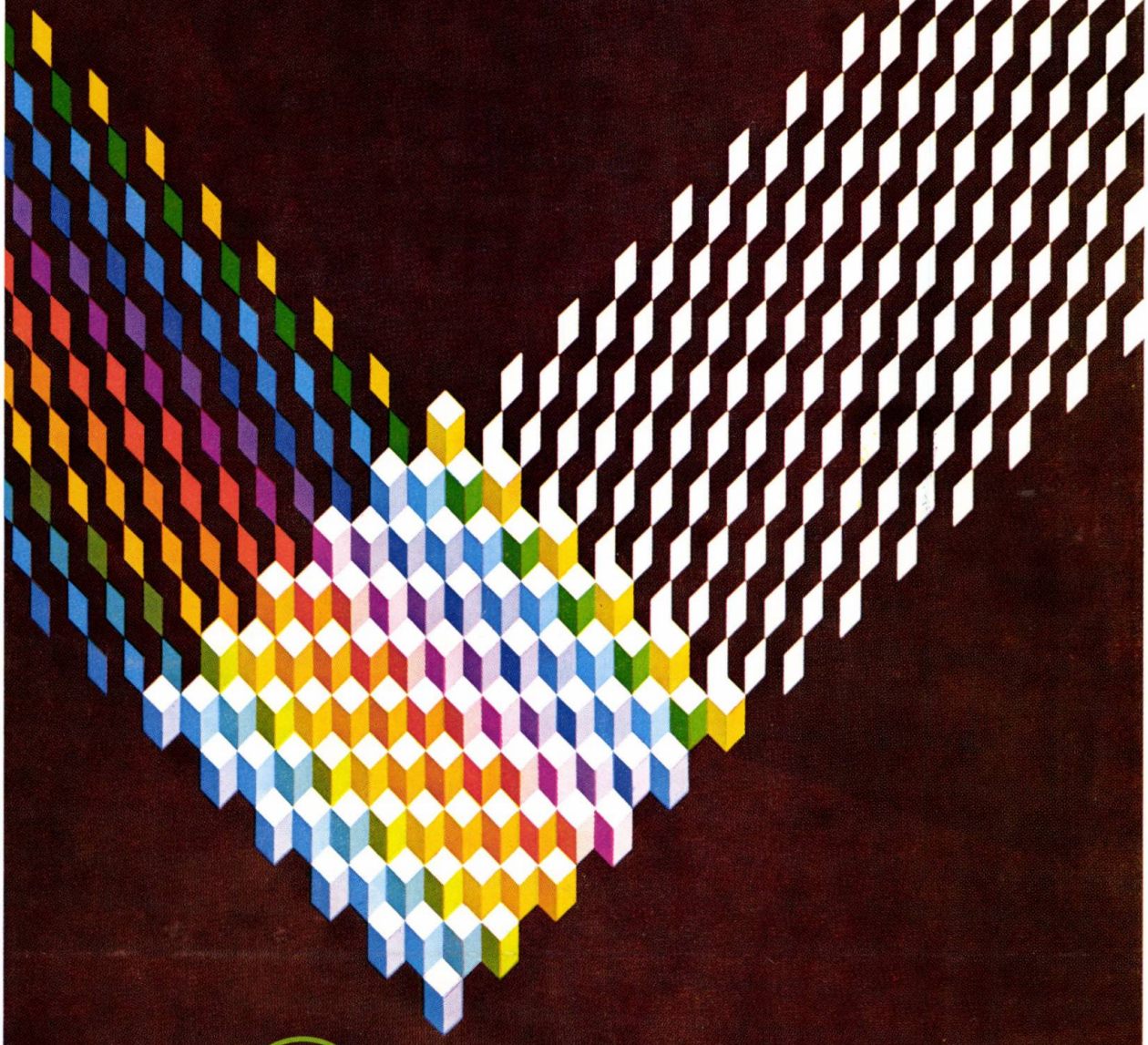
SEPTEMBRIE
Vol. 19 p. 497—560
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

Culoare + Tioxide = Strălucire

PIGMENTII TIOXIDE dau o colorație albă strălucitoare, culori vii și nuanțe pure pentru o mare varietate de produse moderne.* Economia în consum este asigurată printr-o opacitate excepțional de înaltă.

** Vopsele și cerneluri, hîrtie, materiale plastice și cauciuc, fibre și fire textile, aplicații pe sticlă, cosmetice etc.*



BTP TITANIUM PIGMENTS

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

181 RM — 4A

E 1446

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 19
1 9 6 8

BIBLIOTECA CENTRALĂ

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ȘI AL CONSILIULUI NAȚIONAL
AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

E. DUTKAI 497—502 Cercetări privind piroliza fracțiunilor de țiței prin injecție în flacără

F. S. POPESCU 503—506 Sinteza și proprietățile polietilenglicoleterilor a alcoolilor grași sintetici (C_9—C_{18}). I

A. ALOMAN 507—509 Sinteza calcogenurilor de lantanide

D. MARCUS, H. OZARCHIEVICI și I. CRĂCIUN 510—512 Folosirea unor rășini schimbătoare de ioni pentru reținerea și purificarea platinei din soluții

A. MĂNCIULESCU 513—521 Elemente de tehnică nouă în tehnologia fabricării ureei. Dezvoltarea producției de uree pe plan mondial

G. I. JINESCU 522—525 Metode de analiză a stratului fluidizat

S. SÎRBU 526—532 Importanța alegerii puterii optime de încălzire la aparatele cu regim de temperatură programat

I. VODNAR 533—535 Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe schimbători de ioni. II. Rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen în flux continuu pe cationitul indigen „Vionit CS-2"

B. DAVID 536—541 Analiza spectrală cantitativă a componenților majori din rocile silicatice

A. VELNICERIU și M. A. ZUGRĂVESCU 542—544 Contribuții la determinarea arilcloroformiaților

T. LÁSZLÓ 545—546 Aparat pentru electroforeză pe hîrtie și pe gel

C. DUMITRU 547—551 Determinarea necesarului de personal tehnico-administrativ cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate

SCURTE COMUNICĂRI

N. BODOR, L. FEY și A. KÖVENDI 552 Structură și reactivitate în seria nitrobenzenului substituit. V. Efectele *o*-substituenților asupra disocierii și reducerii polarografice a *p*-nitroacetofenonoximei

L. CATON, E. CIOBANU și A. HÎRTOPEANU 552—553 Asupra determinării plumbului din bronzuri cu peste 20% plumb

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ... 554—558

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI 559

RECENZII 560

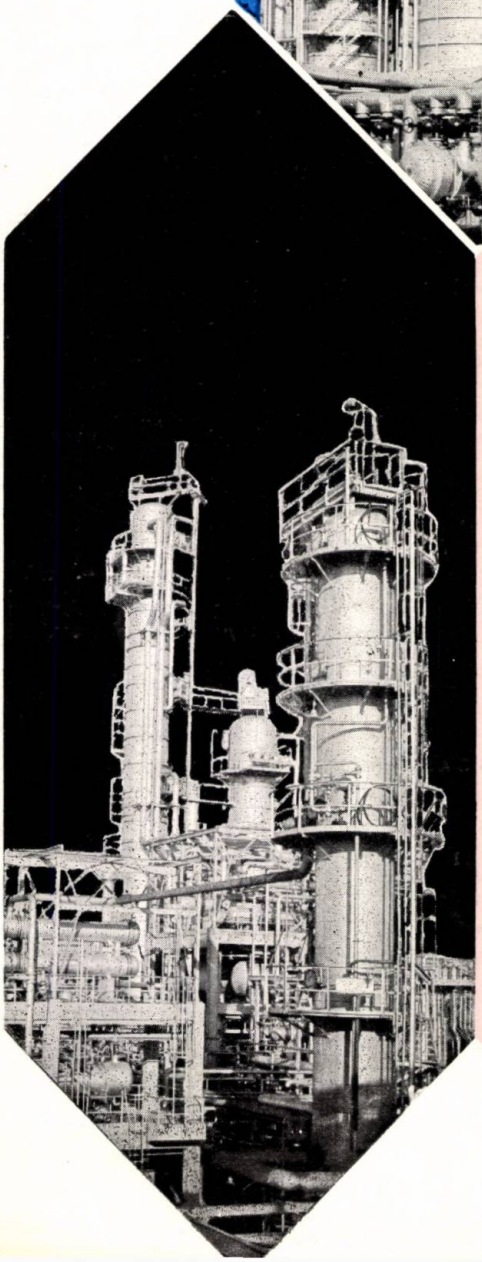
COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **Gh. M. Dinu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor-șef rubrică
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Instalația de purificare a propanului din cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

Foto: Teodorov Nicolae



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeignet für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltrocknung; für Kühlschränke, Waschmaschinen, Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Innen- und Aussenanstrich
- EMAILS AUFGRUND VON ALKYD-SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

BUKAREST, Bd. REPUBLICII 10
Tel. 16.06.36 ✦ Telex. 184, 185
Postfach 525
Drahtanschrift: CHIMIMPORT—Bukarest

CONTENTS

E. DUTKAI

Researches concerning the pyrolysis of crude oil fractions by flame injection 497

F. S. POPESCU

The synthesis and properties of polyethylene glicolethers and sintetic fat alcohols C_9-C_{18}. 503

A. ALOMAN

The synthesis of lantanide calcogens 507

D. MARCUS, H. OZARCHIEVICI and I. CRĂCIUN

The utilization of some ion exchanging resins for the retention and purification of the platinum from solutions..... 510

A. MĂNCIULESCU

Up-to-date elements in the technology of urea production..... 513

G. I. JINESCU

A method of analysing the fluidified layer..... 522

S. SÎRBU

The importance of the choice of the optimum heating power in the apparatus with programmed temperature regime 526

I. VODNAR

The decomposition of the cumen hydroperoxyde on ion exchangers. II. The results obtained with the decomposition of the cumen hydroperoxide in continuous flow on the indigenous cationite Vionit CS-2. 533

B. DAVID

The quantitative spectral analysis of the major components in silica rocks.. 536

A. VELNICERU and M. A. ZUGRĂVESCU

Contributions to the determination of arylchloreformiates 542

T. LASZLO

An apparatus for paper and gel electroforesis 545

C. DUMITRU

Determining the technical and administrative staff requirements by means of the method of smallest squares.... 547

BRIEF NEWS

N. BODOR, L. FEY AND A. KÖVENDY

Structure and reactivity in the series of substituted nitrobenzene. V. The effect of o- substituents on the polarographie dissociation and reduction of p-nitro-acetophenonoxin..... 552

L. CATON, E. CIOBANU and H. HÎRTOPEANU

Concerning the lead determination in bronzes with more than 20% lead.. 552

WE PICKED UP FOR YOU
NEWS FROM THE ENTERPRISES
REVIEWS

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

E. Dutkai: **Reseraches concerning the pyrolysis of crude oil fractions by flame injection**

The results are given of some experiments concerning a method of obtaining acetylene and ethylene by injecting some oil hydrocarbons into the hot gases obtained by the combustion of methane with oxigen.

After analysing the most important factors affecting the two processes that take place in the reactor i.e. the methane combustion and the thermic decomposition of the paraffinic hydrocarbons used. The author presents some comparative data concerning the several variants of the method.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 497
D.C. 661.715.342:547.213/214:66.692

A. Aloman: **The synthesis of lantanide calogens.**

The paper deals with the chemistry of the compounds of the lantanide metals with sulphur, selenium and tellurium, compounds which have been very little studied in our country, but which, in view of their prospective utilization in the most varied fields of technics deserve a through consideration. The most adequate synthesis methods are suggested, some technological problems including the thermic regimes are analysed and the respective advantages and limitations of the methods are discussed. The data presented may serve as a basis for the initiation in our laboratoires of some researches relating to lantanide calcogens which represent a big class of compounds.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 507
D. C. 546.644,221,231,241.

A. MĂNCIULESCU: **Up-to-date elements in the technology of urea production**

The main characteristics of the conventional methods for urea production are briefly presented and compared to modern techniques such as the methods of the STRIPPING, STAMICARBON and SNAM PROGETTI type, the THERMO CHEMICO and the INTEGRATED Toyo — Kaotsu tehnique. Some considerations are made concerning the new elements valuable for all types of techniques which are to be introduced in urea production including the high-capacity lines, computers, materials for the construction of the equipment. The development of urea production in Romania is presented in the final part of the paper.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 513
D.C. 661.717.5:658.589

G. I. Jinescu: **A method of analysing the fluidified layer**

The paper contains a comparative study of the fluidified layer investigation methods as described in the literature. An original method developed by the laboratory of the Techniques and Apparatus Chair from the Bucharest Polytechnical Institute for determining the changes in the position of granules in the layer is described. The method based on the « freezing » of the fluidified layer with parafin has been applied for studying the granulometric segregator in fluidified layer (37).

The method improved in respect of time consumption for test analysis has also been used for determining the diffusion coefficients of solid particles in the layer (38).

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 522
DC. 66.096.5.00..4.

СОДЕРЖАНИЕ

Е. ДУТКАЙ
Исследования по пиролизу нефтяных фракций путем пламенной инжекции 497

Ф. С. ПОПЕСКУ
Синтез и свойства полиэтилен гликольэфиров синтетических жирных спиртов C_9—C_{18} 503

А. АЛОМАН
Синтез лантанидных калькогенов 507

Д. МАРКУС, Х. ОЗАРКЕВИЧ, И. КРЭЧУН
Использование ряда ионообменных смол для удержания и очистки платины из растворов 510

А. МЭНЧУЛЕСКУ
Элементы новой техники и технологии производства мочевины 513

Г. И. ЖИНЕСКУ
Методы анализа флюидизированного слоя..... 522

С. СЫРБУ
Значение выбора оптимальной степени нагрева для аппаратов с программированным режимом температуры 526

И. ВОДНАР
Разложение гидроперекиси кумена на ионообменниках. II Результаты полученные при разложении гидроперекиси кумена в непрерывном потоке на отечественном катионите Вионут CS-2 533

Б. ДАВИД
Спектральный количественный анализ преобладающих составлных в кремнистых породах 536

А. ВЕЛНИЧЕРЮ, М. А. ЗУГРЭВЕСКУ
К вопросу определения арилхлорформиатов..... 542

Т. ЛАСЛО
Аппарат для электрофорез на бумаге и на геле..... 545

К. ДУМИТРУ
Определение потребности в технико-административных служащих при помощи метода наименьших квадратов..... 547

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. БОДОР, Л. ФЕЙ и А. КЕВЕНДИ
Структура и реактивность в серии замещенных нитробензена. V. Эффект о-замещенных на полярографические диссоциации и уменьшение р-нитро-ацетофенонокспина 552

Л. КАТОН, Е. ЧОБАНУ и Х. ХЫРТОПЯНУ
Об определении свинца в бронзе с содержанием более 20% свинца 552

ИНТЕРЕСНО ДЛЯ ВАС

ВЕСТИ ИЗ ПРЕДПРИЯТИЙ

РЕЦЕНЗИИ

Е. Дуткай: **Исследования по пиролизу нефтянных фракций, путем пламенной инжекции.**

Описываются результаты полученные при испытании способа получения ацетилена и этилена посредством инжекции ряда нефтянных углеводородов в горячие газы, полученные путем сгорания метана с кислородом. Анализируются наиболее важные факторы, которые влияют на оба процесса происходящие в реакторе; горение метана и термическое разложение парафиновых углеводородов. Даются сравнительные данные с остальными вариантами этого способа.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 497
Д. К. 664.715.342 : 547—213/.214 : 66.092

А. Аломан: **Синтез лантанидных калькогенов.**

Настоящая работа посвящена химии составных лантанидных металлов с серой, селеном и теллуром, составные очень мало изученные в нашей стране, но которые благодаря перспективам применения в различных областях техники, заслуживают внимательного изучения.
В работе рекомендуются наиболее подходящие методы синтеза анализируются ряд технологических проблем, тепловых режимов, преимуществ и недостатки методов. Представленные данные могут служить основой для проведения исследования в связи с этим большим классом составных лантанидных калькогенов.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9 p. 507
Д. К. 546.654.221,231,241

А. Мэнчулеску: **Элементы новой техники в технологии производства мочевины.**

Описываются очень кратко основные характеристики условных способов производства мочевины. По отношению к этим способам анализируются современные способы.
— способ типа СТРИППИНГ, СТАМИКАРБОН и СНАМ ПРОГЕТИИ, способ ТЕРМО КЕМИКО; способ ИНТЕГРАТ Тоио-Каотсу.
Приводятся соображения относительно новых элементов действительных для всех способов которые будут применяться при производстве мочевины в отношении линии большей производительности, счетные машины, материалы для конструкции оборудования. В конце описывается развитие производства мочевины в Румынии.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 513
Д. К. 661.717.6 : 658.589

Г. И. Жинеску: **Методы анализа флюидизированного слоя.**

В работе проводится сравнительное изучение методов исследования флюидизированного слоя, имеющихся в литературе. Описывается оригинальный метод расследований в лаборатории Политехнического Института в Бухаресте, при кафедр «Методы и Аппаратура, по определению изменения положения гранул в слое. Метод основанный на «замерзании» слоя флюидизированного парафином применялась в исследовании гранулометрической сегрегации в флюидизированном слое [37). Это является улучшенным методом в смысле продолжительности анализа проб, он применяется и для определения коэффициентов диффузии твердых частиц в слое. (38).

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 9, p. 522
Д. К. 66.096.5.001.4

INHALT

E. DUTKAI

Untersuchungen in bezug auf die Pyrolyse der Erdölfraktionen durch Flammeneinspritzung 497

F. S. POPESCU

Synthese und Eigenschaften der Polyäthylenglykoläther der synthetischen Fettalkohole C_9-C_{18} 503

A. ALOMAN

Synthese der Lanthanidchalkogene.. 507

D. MARCUS, H. OZARCHIEVICI und I. CRĂCIUN

Verwendung einiger Ionenaustauschharze für die Rückhaltung und Reinigung des Platins in Lösungen..... 510

A. MĂNCIULESCU

Elemente der neuen Technik in der Herstellungstechnologie des Harnstoffs.... 513

G. I. JINESCU

Analyseverfahren der Wirbelschicht 522

S. SÎRBU

Bedeutung der Auswahl der Optimalleistung für die Erwärmung der Apparate mit programmierten Wärmebetrieb 526

I. VODNAR

Zersetzung des Kumenhydroperoxyd auf Ionenaustauschern II. Ergebnisse bei der Zersetzung des Kumenhydroperoxyds in kontinuierlichem Fluss auf dem einhemischen Kationenaustauscher Vionit CS-2 533

B. DAVID

Quantitative Spektralanalyse der Hauptbestandeile in den siliziumhaltigen Gesteinen 536

A. VELNICERU und M. A. ZUGRĂVESCU

Beiträge zur Bestimmung der Akrylchlorformiate 542

T. LASZLO

Elektrophoreseapparat für Papier und Gel. 545

C. DUMITRU

Bestimmung des Bedarfs an technischen und Verwaltungspersonal mit Hilfe der Verfahrens der kleinsten Vierecke 547

KURZREFERATE

N. BODOR, L. FEY und A. KÖVENDY

Struktur und Reaktivität in der Reihe des substituierten Nitrobenzols. V. Wirkung der o-Substituenten auf die polarographische Auflösung und Reduktion des p-Nitro-Azetophenonoxyms 552

L. CATON, E. CIOBANU und H. HÎRTOPEANU

Über die Bestimmung des Bleis in Bronze mit mehr als 20% Blei..... 552

FÜR SIE NOTIERT
NACHRICHTEN AUS BETRIEBEN
BUCHBESPRECHUNGEN

E. D u t k a i: **Untersuchungen in bezug auf die Pyrolyse der Erdölfraktionen durch Flammeneinspritzung**

Es werden die Ergebnisse der Testung eines Verfahrens zur Herstellung des Azetylens und Äthylens dargelegt, das darin besteht, Erdölkohlenwasserstoffe in heisse, durch Verbrennung des Methans in Sauerstoff gewonnene Gase einzuspritzen.
Der Verfasser analysiert die wichtigsten Faktorem, die die beiden im Reaktor stattfindenden Prozesse beeinflussen: Verbrennung des Methans und der Wärmezerfall der verwendeten paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Es werden Vergleiche zu den übrigen Varianten dieses Verfahrens gezogen.

Rev. Chim. **19**, nr. 9, 1968, p. 497
D.K. 661.715.342:547.213/214:66.092

A. A l o m a n: **Synthese der Lanthanidchalkogene**

Der Aufsatz ist der Chemie der Verbindungen der Lanthanidmetalle mit Schwefel, Selenium und Telur gewidmet. Diese Verbindungen wurden bisher in unserem Lande weniger untersucht, doch erfordern die künftigen Anwendungsmöglichkeiten in den verschiedensten Bereichen der Technik ihre aufmerksame Untersuchung.
Der Verfasser empfiehlt die entsprechendsten Synthesemethoden, analysiert einige technologische Probleme und die Vor- und Nachteile des Verfahrens. Die angeführten Daten können als Ausgangspunkt für die Untersuchung dieser grossen Klasse von Lanthanidverbindungen in unseren Laboratorien dienen.

Rev. Chim. **19**, nr. 9, 1968, p. 507
D.K. 546.654.221.231.241.

A. M ă n c i u l e s c u: **Elemente der neuen Technik in der Herstellungstechnologie des Harnstoffes**

Es werden kurz die Hauptkennzeichen der herkömmlichen Bereitungstechnologien des Harnstoffs dargelegt. Im Verhältnis zu diesen Verfahren werden folgende moderne Verfahren analysiert: — Das Verfahren Typ SPRIPPING, STAMICARBON und SNAM PROGETII, das THERMO CHEMICO-Verfahren und das Verfahren INTEGRAT Toyo-Kaotsu.
Es werden Betrachtungen in bezug auf neue, für alle Verfahren gültigen Elemente aufgestellt, die in den Herstellungsprozess des Harnstoffs eingeführt werden sollen. Diese betreffen hochleistungsfähige Fertigungsstrecken, Rechenmaschinen, Werkstoffe für die Anlagen. Abschliessend wird die Entwicklung der Harnstoffproduktion in Rumänien dargelegt.

Rev. Chim. **19**, nr. 9, 1986, p. 513
D.K. 661, 717.5:658.589

G. I. J i n e s c u: **Analyseverfahren der Wirbelschicht**

Der Aufsatz enthält eine Vergleichsstudie der Forschungsverfahren, die in der Fachliteratur im Bereich der Wirbelschichtuntersuchung angeführt werden. Es wird ein neuartiges, im Laboratorium des Lehrstuhls für Verfahren und Apparate am Polytechnischen Institut — Bukarest entwickeltes Verfahren zur Bestimmung der Körnerstellung in der Schicht dargelegt. Das Verfahren beruht auf der zur Bestimmung der Körnerstellung in der Schicht dargelegt. Das Verfahren Beruht auf der „Eineisung" der Wirbelschicht mit Paraffin und wurde bei der Untersuchung der granulometrischen Ausscheidung in der Wirbelschicht angewandt [37]. Dieses Verfahren, das vom Standpunkt der Analysedauer vorbessert wurde, ist auch zur Bestimmung der Zerstreuung der soliden Wirbelschichtpartikel angewandt worden. [38]

Rev. Chim. **19**, nr. 9, 1968, p. 522
D.K. 66.096.5.001.4

SOMMAIRE

E. DUTKAI

Recherches sur la pyrolyse des fractions de brut par injection en flamme.... 497

F. S. POPESCU

La synthèse et les propriétés des polyéthylène-glycole-ethers et des alcools gras synthétiques C_9-C_{18}..... 503

A. ALOMAN

La synthèse des calcogénures de lanthanides 507

D. MARCUS, H. OZARCHIEVICI et I. CRĂCIUN

L'utilisation des résines échangeuses d'ions pour la rétention et la purification du platine des solutions 510

A. MĂNCIULESCU

Eléments de technique nouvelle dans la technologie de la fabrication de l'urée. 513

G. I. JINESCU

Méthodes d'analyse de la couche fluidifiée 522

I. SÎRBU

L'importance du choix de la puissance optimum de chauffage chez les appareils à régime de température programmé. 526

I. VODNAR

La décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur les échangeurs d'ions. II. Les résultats obtenus à la décomposition de l'hydroperoxyde de cumen en flux continu sur le cathionite indigène Vionit CS-2 533

B. DAVID

L'analyse spectrale quantitative des composants majeurs des roches silicieuses 536

A. VELNICERU et M. B. ZUGRĂVESCU

Contribution à la détermination des arylchloreformiates 542

T. LASZLO

Appareil pour électrophorèse sur papier et sur gel 545

C. DUMITRU

La détermination du nécessaire en personnel technico-administratif à l'aide de la méthode des plus petits carrés.... 547

COURTES COMMUNICATIONS

N. BODOR, L. FEY et A. KÖVENDY

Structure et réactivité dans la série du nitrobenzène substitué. V. L'effet des o-substituents sur la dissociation et la réduction polarographique de la p-nitro-acétophénonoxyne 552

L. CATON, E. CIOBANU et H. HÎRTOPEANU

Sur la détermination du plomb dans les bronzures à teneur en plomb de plus de 20% 552

NOUS AVONS RETENU POUR VOUS...
NOUVELLES DES ENTREPRISES
RECENSIONS

E. Dutkai: **Recherches sur la pyrolyse des fractions de brut par injection en flamme**

L'article présente les résultats obtenus dans l'expérimentation d'un procédé d'obtention de l'acétylène par l'injection de certaines hydrocarbures pétrolières dans les gaz chauds résultés de la combustion du méthane par l'oxygène.

On analyse les principaux facteurs qui influencent les deux processus ayant lieu dans le réacteur: la combustion du méthane et la décomposition thermique des hydrocarbures paraffiniques utilisées. L'auteur présente aussi des données comparatives par rapport aux autres variantes du procédé.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 9, p. 497
C.D. 661.715.342;547.213/214.66.092.

A. Aloman: **La synthèse des calcogénures de lanthanides**

Le travail est consacré à la chimie des composés des métaux lanthanides avec le soufre, le sélénium et de tellure, composées très peu étudiés chez nous, mais qui, du fait des perspectives d'utilisation dans les domaines techniques les plus variés, méritent d'être étudiés attentivement.

L'article recommande les meilleures méthodes de synthèse et analyse certains problèmes technologiques, les régimes thermiques, les avantages et désavantages des méthodes. Ces données peuvent servir comme base pour l'initiation dans nos laboratoires, de recherches sur cette grande classe de composés représentée par les calcogénures de lanthanides.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 9, p. 507
C.D. 546.654.221.231.241.

A. Mănciulescu: **Éléments de technique nouvelle dans la technologie de la fabrication de l'urée**

L'article expose très succintement les principales caractéristiques des procédés conventionnels de fabrication de l'urée et analyse par rapport à ceux-ci, les procédés modernes tels que: les procédés du type STRIPPING, STAMICARBON et SNAM PROGETTI, les procédés THERMO CHEMICO et INTEGRAT Toyo-Kaotsu. L'auteur discute les considération concernant les nouveaux éléments, considérations valables pour tous les types de procédés qui vont être introduits dans la fabrication de l'urée, et concernant les lignes de grandes capacités, les machines à calculer; les matériaux de construction des outillages.

Finalement, on présente le développement de la production d'urée en Roumanie.

Rev. Chim. **19**,, 1968, nr. 9, p. 513
C.D. 661.717.5:658.589

G. I. Jinescu: **Méthodes d'analyse de la couche fluidifiée**

L'auteur fait une étude comparative des méthodes d'investigation de la couche fluidifiée existantes dans la littérature. Il présente une méthode originale mise au point dans le laboratoire de la Chaire des Procédés et Appareils de l'Institut Polytechnique de Bucarest, pour la détermination des changements de position des granules dans la couche.

La méthode, basée sur la « congélation » de la couche fluidifiée par la paraffine a été appliquée à l'étude de la ségrégation granulométrique en couche fluidisée. La méthode améliorée par la diminution de la durée de l'analyse des épreuves a été utilisée aussi pour la détermination des cœfficients de diffusion des particules solides dans la couche.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 9, p. 522
C.D. 66.096.5.001.4

Dutkai Erwin

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

CERCETĂRI PRIVIND PIROLIZA FRACȚIUNILOR DE ȚIȚEI PRIN INJECȚIE ÎN FLACĂRĂ

În prezent, în tehnica mondială există o tendință accentuată de înlocuire a acetilenei cu etilenă, în toate reacțiile în care aceasta este posibil (acetaldehidă, clorură de vinil, acrilonitril, acetat de vinil etc.).

Această tendință se datorește prețului mai ridicat al acetilenei. Pentru a reduce prețul acetilenei, în majoritatea țărilor se lucrează la perfecționarea procedeelor existente de obținere a acesteia sau la punerea la punct a unor procedee noi, care să folosească materii prime ieftine și disponibile în cantități mari.

Pe această linie se situează și experiențele efectuate în cadrul Institutului Chimigaz pentru obținerea concomitentă a acetilenei și etilenei din fracțiuni petroliere.

Ca materie primă s-a utilizat fracțiunea C_3—C_4 (gaz petrolier lichefiat — tip Aragaz) și o benzină tip auto, care s-au injectat în gazele de combustie provenite din arderea metanului cu oxigen.

Caracteristicile materiilor prime sînt trecute în tabelele 1 și 2.

DESCRIEREA PROCEDEULUI ÎN FAZĂ EXPERIMENTALĂ

Combustibilul, în cazul de față metanul, este preîncălzit într-un cuptor cu serpentină (fig. 1, poz. 1) și introdus în arzătorul situat deasupra camerei de combustie a reactorului (poz. *4*). Temperatura de preîncălzire este aproximativ 200°C. La metanul de combustie se adaugă o anumită cantitate de aburi (pres. 1—2 atm), care este și el preîncălzit în cuptor (poz. *1*). În arzător, metanul se întîlnește cu cantitatea stoechiometric necesară de oxigen, care este preîncălzit în cuptor (poz. *2*), la temperatura de circa 300°C. În camera de combustie are loc amestecarea și arderea metanului cu oxigenul. Materialul supus cracării: butanul din butelii (poz. *5*), sau benzina din rezervor (poz. *6*), împreună cu o cantitate de abur de joasă presiune, se preîncălzește în cuptor (poz. *3*), la aproximativ 300°C. Acest amestec este introdus în curentul de gaze, care are o viteză mare, în partea inferioară a camerei de combustie. Materialul de cracat și produsele combustiei se amestecă practic instantaneu și trec în zona de reacție, unde are loc procesul de cracare cu formare de produse nesaturate. După un anumit timp de reacție, amestecul de gaze este răcit cu apă pentru a stabiliza produsele reacției. Gazele răcite la o temperatură sub 100°C sînt trecute printr-un turn de răcire (poz. *7*) cu apă, unde sînt spălate de negru de fum și gudron. După aceasta ele sînt măsurate, analizate și trecute la coș.

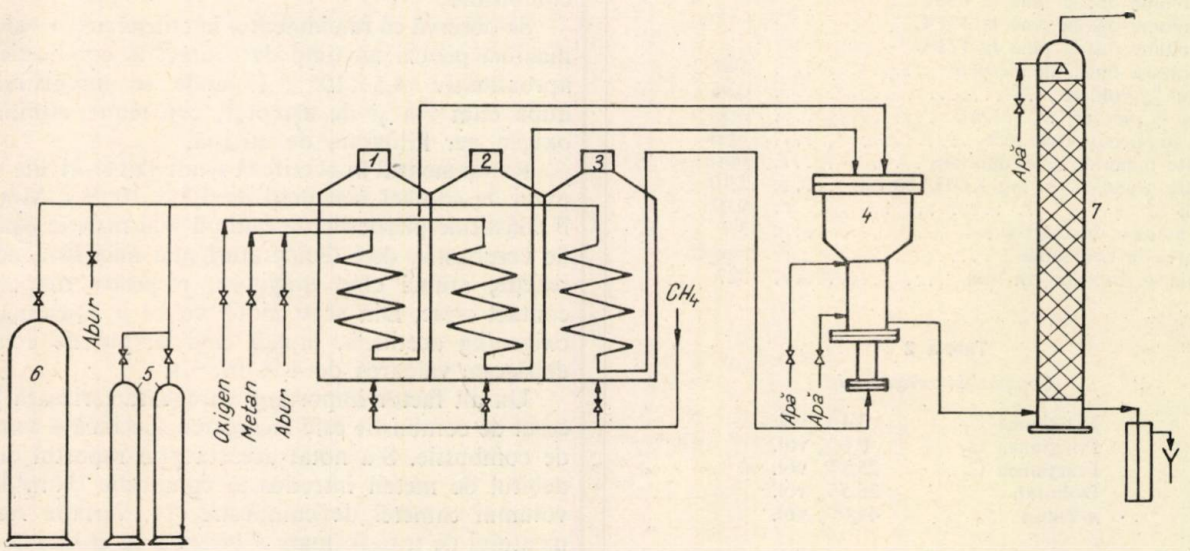


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației experimentale de obținere a acetilenei și etilenei din fracțiuni petroliere:
1 — cuptor pentru preîncălzirea metanului, *2* — cuptor pentru preîncălzirea oxigenului; *3* — cuptor pentru preîncălzirea fracțiunilor petroliere; *4* — reactor de piroliză în flacără; *5* — butelii cu fracțiunea C_3—C_4 (Aragaz); *6* — rezervor de benzină; *7* — turn de răcire.

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PIROLIZA

Combustia

Una din problemele cheie ale acestui procedeu de obținere a etilenei și acetilenei o constituie forma și caracteristicile arzătorului. S-a căutat să se realizeze un arzător care să permită obținerea unor gaze de combustie cu temperatură ridicată (peste 2000°C), în vederea asigurării căldurii și temperaturii necesare procesului de cracare.

S-au experimentat mai multe tipuri de arzătoare, ele putînd fi împărțite în două mari grupe.

— arzătoare cu cameră de preamestec;

— arzătoare cu amestecare în flacără.

La primele arzătoare, amestecarea metanului cu oxigenul s-a realizat într-o cameră situată înaintea zonei de combustie. Arzătoarele folosite au fost de tipul celor de la oxidarea parțială a metanului, precum și de tip Grinenco [1]. La aceste arzătoare nu s-a putut realiza o amestecare intimă a metanului cu oxigenul din cauza volumului, respectiv a timpului de preamestec redus, care este limitat din cauza pericolului de explozie.

Nerealizarea unui amestec intim între combustibil și oxigen a pus în evidență următoarele dezavantaje:

— valorificarea incompletă a gazului combustibil datorită nefurnizării cantității de căldură maximă prin combustie;

— consumarea neproductivă a materiei prime pentru cracare de către oxigenul nears;

— diluarea gazelor cracate cu metan.

Tabela 1

Proprietățile fizico-chimice ale benzinei

Tipul	CO/R 75
Cifra octanică:	
— Metoda Research	75
Densitate la 15°C	0,740
Conținut de tetraetil plumb, în ml, la 1 l de benzină	—
Distilare:	
10% volume distilă pînă la 62°C	
50% volume distilă pînă la 121°C	
90% volume distilă pînă la 172°C	
Temperatura finală de fierbere	190°C
Reziduu % volume	0,95
Reziduu + pierderi % volume	3,5
Apă și impurități mecanice	lipsă
Aciditate minerală și alcalinitate	lipsă
Aciditate organică, în mg KOH/100 ml	2,10
Sulf, în %	0,02
Gume actuale, în mg/100 ml	3,7
Încercarea la coroziune	negativ
Perioada de inducție, în min.	327

Tabela 2

Compoziția aragazului

Fracțiunea C_1	3,4% vol.
Fracțiunea C_2	0,6% vol.
Fracțiunea C_3	25,5% vol.
Izobutan	26,5% vol.
n-Butan	44,0% vol.

În cursul încercărilor efectuate cu arzătoarele din cea de-a doua grupă, la care amestecarea metanului cu oxigenul se face direct în flacără, a rezultat că pentru realizarea unei amestecări intime prezintă importanță unghiul sub care se întîlnesc reactanții, viteza lor de curgere, ca și dispersarea lor fină înainte de a se amesteca.

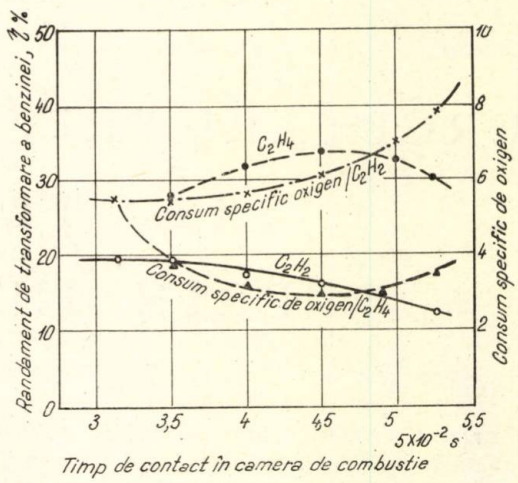


Fig. 2. Variația randamentului de transformare a benzinei și a consumului specific de oxigen în funcție de timpul de contact în camera de combustie.

De asemenea a rezultat ca necesară răcirea arzătorului pentru evitarea topirii lui. Ca agent de răcire s-a folosit aburul.

Chiar în condițiile unei amestecări perfecte a reactanților trebuie asigurat timpul necesar pentru o combustie totală. Pentru aceasta, rolul hotărîtor îl constituie volumul camerei de combustie.

Deoarece viteza flăcării este determinată și de temperatura de preîncălzire, rezultă că se poate micșora volumul camerei de combustie printr-o mărire a temperaturii de preîncălzire.

În figura 2 este reprezentată grafic variația randamentului de transformare a benzinei și a consumului de oxigen (per kilogram de acetilenă ca și per kilogram de etilenă) în funcție de timpul de contact în zona de combustie.

Se observă că randamentul în etilenă are o valoare maximă pentru un timp de contact la combustie de aproximativ $4{,}5\times10^{-2}$ s. unde se înregistrează, după cum era și de așteptat, consumul minim de oxigen per kilogram de etilenă.

Randamentul în acetilenă scade la valori ale timpului de contact mai mari de $3{,}5\times10^{-2}$ s. Motivul îl constituie pierderile de căldură mai mari în camera de combustie, deci temperaturi mai mici în zona de reacție, atunci cînd lungimea, respectiv timpul de contact cresc. Din acest motiv crește și consumul de oxigen/kg acetilenă, atunci cînd timpul de contact depășește valoarea de 4×10^{-2} s.

Un alt factor important care caracterizează procesul de combustie este încărcarea specifică a camerei de combustie. S-a notat aceasta prin raportul dintre debitul de metan introdus la combustie (N m³/h) și volumul camerei de combustie (l); variația randamentului de transformare a benzinei în etilenă și acetilenă, ca și a consumului specific de oxigen (kg oxigen/kg etilenă și kg oxigen/kg acetilenă) în funcție

de încărcarea specifică a camerei de combustie este redată în figura 3.

Se observă că mărirea încărcării specifice duce la o creştere a randamentului în acetilenă în dauna aceluia în etilenă. Consumul specific de oxigen raportat la acetilenă rămîne practic constant de la un anumit punct, în schimb creşte consumul specific de oxigen raportat la etilenă. Motivul îl constituie temperaturile mai mari la locul de injectare a benzinei datorită pierderilor de căldură mai mici atunci cînd volumul, respectiv suprafaţa laterală a camerei de combustie, este mai mic. Cu toate acestea, trebuie asigurat camerei de combustie un anumit volum, respectiv o anumită lungime pentru a se putea efectua complet combustia. În ceea ce priveşte randamentul în etilenă, acesta creşte pînă la o încărcare specifică de 2,5 $Nm^3/h.l$, după care, din cauza temperaturilor mai mari, începe să scadă în favoarea randamentului în acetilenă.

În legătură cu pierderile de căldură este importantă alegerea unui raport just între diametrul camerei de combustie şi volumul acesteia. Scăderea diametrului măreşte suprafaţa relativă de radiaţie, respectiv măreşte pierderile de căldură.

Căptuşirea cu un material refractar a pereţilor camerei de combustie poate îmbunătăţi sensibil randamentul termic al reactorului.

S-a reuşit a se reduce pierderile de căldură pînă la circa 7—8% din cantitatea totală de căldură furnizată de combustie.

Reactorul, cuprinzînd arzătorul şi camera de combustie cu care s-au obţinut cele mai bune rezultate, este arătat în figura 4.

În ceea ce priveşte raportul dintre oxigen şi metan, acesta trebuie în aşa fel ales, încît să se poată realiza o combustie completă a metanului la bioxidul de carbon. Din rezultatele obţinute se poate spune că cantitatea de oxigen folosită la combustie poate fi

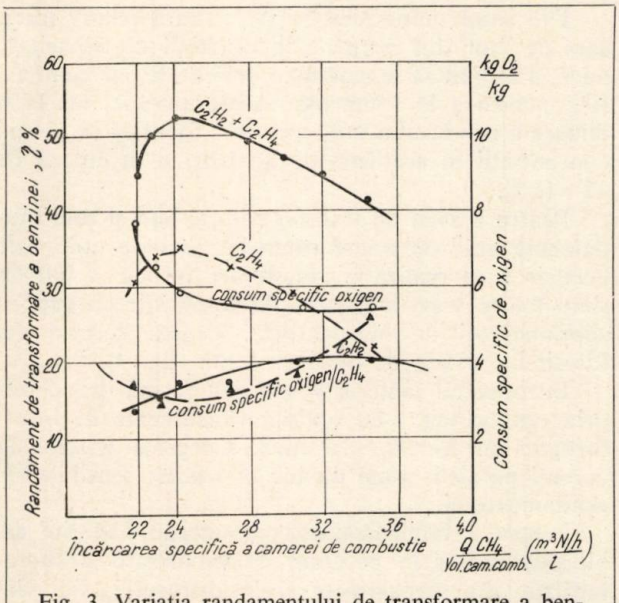


Fig. 3. Variaţia randamentului de transformare a benzinei şi a consumului specific de oxigen în funcţie de încărcarea specifică a camerei de combustie.

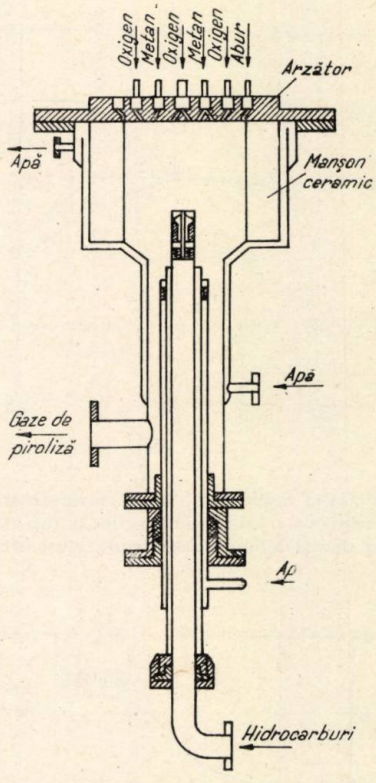


Fig. 4. Schema reactorului de piroliză.

de minim 95% faţă de cea stoichiometric necesară. Scăderea debitului de oxigen sub această valoare cauzează micşorarea randamentelor în produse utile, furnizîndu-se cantităţi de căldură pentru piroliză mai mici.

Introducerea aburului în zona de combustie

S-a observat că introducînd anumite cantităţi de abur în zona de combustie are loc o creştere a randamentului de transformare în produse utile ale materialului supus pirolizei.

În figurile 5 şi 6 este redată variaţia randamentului în acetilenă şi etilenă în funcţie de raportul dintre volumul de abur şi cel de metan introdus la combustie în cazul pirolizei butanului şi al benzinei. După cum era şi de aşteptat, maximul de acetilenă corespunde la debite de aburi mai mici decît cel al etilenei. În cazul debitelor de abur reduse se obţin temperaturi de cracare mai mari, favorabile formării acetilenei. Se vede că de la un anumit punct adaosul aburului coboară apreciabil temperatura flăcării, încît scad randamentele. În privinţa compoziţiei gazelor de piroliză, introducerea de abur în zona de combustie duce la o creştere a procentului de acetilenă, etilenă şi bioxid de carbon.

Prin modificarea corespunzătoare a debitului de aburi se poate deci regla raportul dintre cantitatea de acetilenă şi etilenă obţinută.

Se consideră că acţiunea aburului introdus în zona de combustie se manifestă în două feluri:

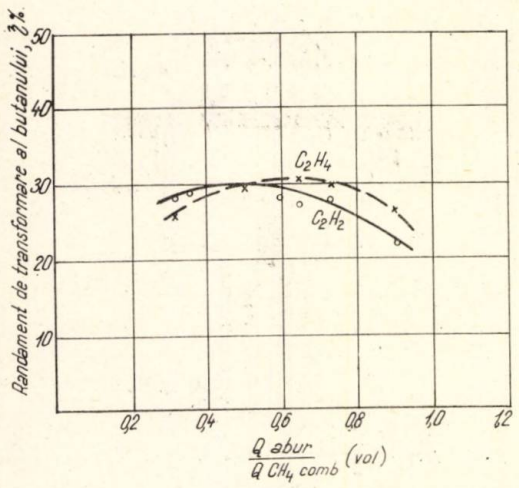


Fig. 5. Variaţia randamentului de transformare a butanului în acetilenă şi etilenă în funcţie de raportul dintre debitul de abur şi debitul de metan introduse la combustie (în volume).

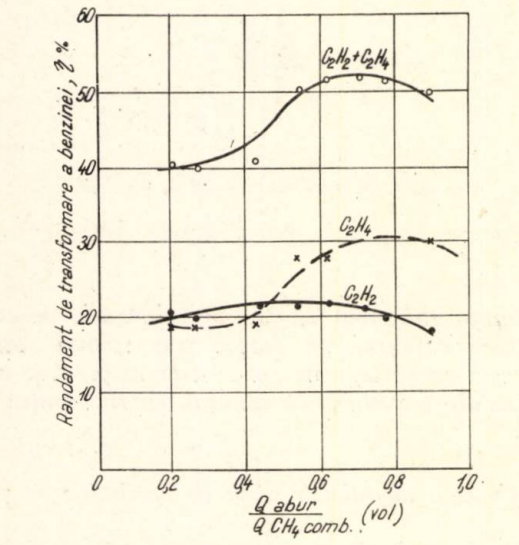


Fig. 6. Variaţia randamentului de transformare a benzinei în acetilenă şi etilenă în funcţie de raportul dintre debitul de abur şi debitul de metan la combustie (în volume).

— Introducerea unei cantităţi mai mari de aburi favorizează conversia parţială a oxidului de carbon care există totdeauna în gazele de flacără, ducînd la obţinerea unor procente mai mari de bioxid de carbon.

— Introducerea aburului reduce temperatura flăcării, datorită căldurii consumate pentru încălzirea acestuia şi astfel sînt inhibate procesele de disociere a produselor de ardere, fenomen ce apare la temperaturi înalte ale flăcării, ducînd la formarea de radicali oxidanţi. Prin micşorarea temperaturii flăcării este redusă deci şi oxidarea materialului supus pirolizei.

În acest fel se poate explica şi creşterea randamentului de transformare a hidrocarburilor parafinice în acetilenă şi etilenă, la folosirea unor debite potrivite de abur.

Consumul de oxigen

Factorul care influenţează în cea mai mare măsură preţul de cost al etilenei şi acetilenei obţinute prin acest procedeu este consumul specific de oxigen. Mărimea acestuia este determinată de: forma geometrică a reactorului, felul combustiei şi izolarea termică. Pentru a avea un consum de oxigen redus şi pentru a reduce diluarea gazelor de reacţie cu produse ale combustiei, se merge pe linia unei combustii complete a metanului, lucrînd cu raportul stoechiometric de metan/oxigen. Chiar şi în cazul realizării unei combustii complete la reactoarele metalice au loc pierderi mari de căldură, cu apele de răcire ale camerei de combustie. La primele tipuri de reactoare cu care s-a lucrat, aceste pierderi de căldură au fost de ordinul a 40% din căldura furnizată de combustie. Din acest motiv consumul de oxigen/kg etilenă şi acetilenă a fost ridicat. Prin căptuşirea camerei de combustie cu un inel ceramic nu s-au obţinut randamente de transformare mai mari, acestea fiind în funcţie de temperatura de reacţie şi de cantitatea de căldură optimă transmisă, dar s-a putut craca cu acelaşi debit de gaze combustibile o cantitate mai mare de hidrocarburi. În acest fel s-a dublat capacitatea reactorului, reducîndu-se în acelaşi timp consumul de oxigen/kg etilenă şi acetilenă.

Reacţia de descompunere termică

Din studiile efectuate, utilizînd drept material pentru cracare butanul şi o benzină de tip auto, s-a observat că randamentele în acetilenă şi etilenă sînt asemănătoare în cazul unei alegeri corespunzătoare a celorlalţi parametri şi în condiţii de productivitate asemănătoare. Randamentele medii de transformare a materiei prime în acetilenă au fost de 26%, iar în etilenă de 29%. Randamentul în acetilenă poate fi mărit, peste valoarea aceasta scăzînd însă atît randamentul în etilenă cît şi randamentul total în acetilenă şi etilenă.

Din cauza unor pierderi de căldură relativ mari, care de fapt sînt normale la instalaţii de capacitate mică, a trebuit să se mărească debitul de gaz combustibil pentru a le compensa. Acest lucru a dus la o diluare a produsului util, ceea ce a făcut să se obţină concentraţii în acetilenă de 8—10% şi în etilenă de 12—15%.

Pentru a avea un transfer caloric bun şi deci randamente mari de transformare în produse utile, este necesar a se realiza o amestecare intimă şi într-un timp foarte scurt a gazului de combustie cu vaporii supraîncălziţi de hidrocarburi. Pentru aceasta s-a folosit un sistem de duză cu fantă (fig. 4).

Introducînd materia primă sub formă de vapori, prin opt orificii, s-au obţinut randamente de transformare cu 5—8% mai mici. Curgerea gazelor în curenţi paraleli poate da loc la scăderi sensibile ale randamentului.

Pentru a împiedica descompunerile nedorite ale hidrocarburilor în procesul de vaporizare şi supraîncălzire din serpentinele preîncălzitorului, s-a adăugat o anumită cantitate de abur la materia primă.

În general, pînă la o anumită limită acest abur nu are influenţă hotărîtoare asupra procesului de

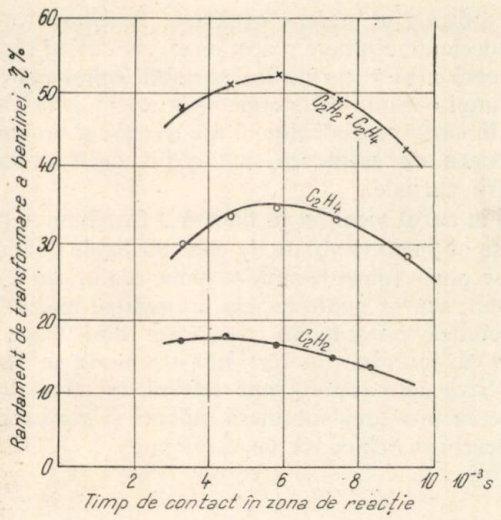


Fig. 7. Variația randamentului de transformare a benzinei în acetilenă și etilenă în funcție de timpul de contact în zona de reacție.

piroliză în flacără. Cantități mai mari de diluant consumă însă inutil căldura de combustie, provocînd o scădere a temperaturii de cracare și deci o micșorare a randamentelor.

În ce privește timpul de contact, acesta depinde de raportul molar necesar de acetilenă/etilenă. În cazul cînd se dorește obținerea în primul rînd a acetilenei, se tinde către timpi de contact mai mici (fig. 7).

Reactorul a fost astfel construit încît să permită o variație a timpului de contact în limite largi, fără modificări constructive. Pentru condiția optimă de lucru a reactorului, timpul de contact este de 6×10^{-2} s, cînd se obțin randamente totale maxime în acetilenă și etilenă, precum și cele mai bune rezultate în ceea ce privește obținerea etilenei.

REZULTATE COMPARATIVE

Pentru a putea trage o concluzie asupra economicității acestui procedeu, se pot compara rezultatele obținute cu cele mai bune rezultate obținute la piroliza unor fracțiuni petroliere, folosind variantele acestui procedeu aplicate în străinătate.

În cazul pirolizei butanului prin acest procedeu nu se dispune de informații, de aceea se vor folosi pentru comparație rezultatele obținute la cracarea propanului prin procedeul Eastman [2].

În tabela 3 sînt redate rezultatele obținute în ambele cazuri.

Tabela 3

Date comparative	Piroliza fracțiunilor C_3-C_4	
Parametri	Procedeul	
	Eastman	Chimigaz
Materia primă	C_3H_8	C_4H_{10}
Combustibil	$C_3H_8 + H_2$	CH_4
Oxidant	oxigen	oxigen
Randament în C_2H_2 (% greut.)	25,0	29,60
Randament în C_2H_4 (% greut.)	29,9	31,70
Concentrație C_2H_2 în gaze (% vol.)	10,96	8,72
Concentrație C_2H_4 în gaze (% vol.)	12,20	9,32

Ținîndu-se seama că butanul este homologul imediat superior al propanului și deci are greutatea moleculară relativ apropiată de a acestuia, se poate afirma că randamentele de transformare au aproximativ aceeași valoare. Procentele de acetilenă și etilenă nu pot fi luate drept criteriu de comparație, deoarece în cazul procedeului Eastman s-a folosit drept combustibil un gaz bogat în hidrogen.

În cazul pirolizei benzinei se vor compara rezultatele obținute la cracarea hidrocarburilor lichide prin diferite variante cu cele obținute la oxidarea parțială a metanului (vezi tabela 4).

În cazul cracării unei benzine ușoare în cuptorul de piroliză la temperatura înaltă de la Hoechst, nu se dispune de informații asupra concentrației acetilenei și etilenei în gazele de reacție. Acest parametru nu poate fi însă luat drept criteriu de comparație, deoarece concentrația acetilenei și etilenei depinde în mare măsură de natura gazului combustibil. Toate

Tabela 4

Date comparative		Piroliza metanului și a hidrocarburilor lichide			
Parametri	Procedeul oxidării parțiale	Procedeul din hidrocarburi lichide			
		Eastman	S. B. A.	Hoechst	Chimigaz
materia primă	metan	gazolină	nafta	benzină	benzină
Caracteristicile materiei prime					
Densitate	0,7168	0,638	0,703	—	0,740
Limite de distilare, °C	—	—	35—150	30—110	50—190
Combustibil	metan	gaze naturale	gaz de cocserie	hidrogen	metan
Oxidant	oxigen	aer	oxigen	oxigen	oxigen
Randament în C_2H_2 (% greut.)	29,5	26,6	15,80	26,30	18,80
Randament în C_2H_4 (% greut.)	—	31,3	28,60	28,0	29,20
Procent C_2H_2 în gaze (% volum)	7	4,39	7,10	—	8,41
Procent C_2H_4 în gaze (% volum)	—	4,80	11,90	—	12,19
Consum oxigen/kg C_2H_2	5,78	—	4,07	—	5,55
Consum oxigen/kg $C_2H_2+C_2H_4$	5,78	—	1,47	—	2,16
Consum materie primă/kg C_2H_2	4,40	—	6,20	—	5,34

procedeele amintite folosesc un gaz combustibil bogat în hidrogen, ceea ce face ca în urma eliminării apei rezultate din combustia hidrogenului, concentrația în acetilenă și etilenă să crească considerabil.

După cum se observă din tabelele 3 și 4, în ceea ce privește randamentul de transformare a materiei prime în acetilenă plus etilenă s-au obținut valori comparabile cu cele mai bune rezultate realizate în procedeele similare dezvoltate în străinătate.

Cu privire la randamentul termic, însă, s-au obținut rezultate inferioare celorlalte procedee. Consumul de oxigen/kg acetilenă este mai mare decît cel al celorlalte variante ale procedeului de cracare a hidrocarburilor lichide prin injectare în flacără. Totuși, valoarea lui este mai mică decît în cazul oxidării parțiale. Din cele constatate în decursul experimentărilor se poate afirma că consumul de oxigen este o caracteristică a reactorului de piroliză și a arzătorului folosit. După felul cum sînt concepute acestea, se poate schimba consumul de oxigen.

Este știut că în cazul reactoarelor de capacitate mare se îmbunătățește sensibil randamentul termic și deci se reduce consumul specific de oxigen.

Valorile consumurilor specifice de oxigen din tabela 4, în cazul procedeului S.B.A., corespund unui reactor cu o capacitate de circa 25 de ori mai mare decît cel cu care s-a lucrat. Aceasta duce la presupunerea că se va realiza o reducere a consumului specific de oxigen atunci cînd se va trece la un reactor de capacitate mărită.

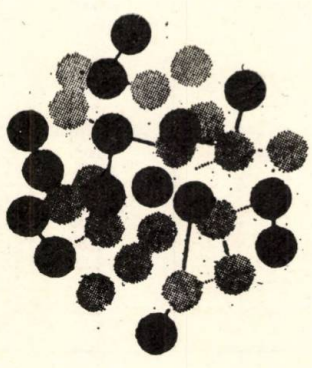
CONCLUZII

Față de procedeele clasice de obținere a etilenei prin piroliză în cuptoare tubulare a diferitelor fracțiuni petroliere, acest procedeu permite obținerea din aceleași materii prime și a acetilenei, produs cu largi utilizări în sinteza organică. În comparație cu procedeele de obținere a acetilenei, procedeul pirolizei în flacără a hidrocarburilor parafinice prezintă avantajul unui consum de energie electrică mult mai redus decît în cazul procedeului cu arc electric și un consum de oxigen de asemenea mai redus decît procedeul oxidării parțiale.

Și în cazul pirolizei în flacără a fracțiunilor petroliere se obține o cantitate de gaze reziduale ($CO+H_2$), care se poate folosi la sinteza metanolului sau a amoniacului, sau se poate recicla la arzător, mărind economicitatea procedeului. Se poate deci trage concluzia că, în condițiile țării noastre, unde se dispune de o bază de materie primă ieftină, există toate premisele ca procedeul obținerii etilenei și acetilenei din hidrocarburi lichide să fie economic.

Bibliografie

1. Vatlaev, F. P. și Vainstein, V. B. În: Biulletin po obmenu opitom V. azotnoi promîșlenosti, nr. 10, 1968, p. 1.
2. Kin, G. A. A., Reid, T. F. și Schrader, R. I.: În: Chem Engng. Progr., **54**, nr. 1, 1958, p. 41.
3. Fiumara A. și Padovani, N. C. Proc. 4 th. Wld. Petroleum Congr. Sect. IV/B, 1955.
4. Braconier, F. F., Leroux, P. I. și Grubb, G. C. Proc. 5 th. Wld. Petroleum Congr. Sect. IV/6, 1959.
5. Krekeler, H., Wirtz, R. și Pechthold, N. Proc. 5 th. Wld. Petroleum Cong. Sect. IV/5, 1959.
6. Barry, M. I., Fox., I. M. și Braconier, F. În: Chem. Engng. Progr., **56**, nr. 1, 1960, p 39.
7. Zobel F. În: Erdöl und Kohle, **11**, nr. 2, 1958, p. 78.
8. Laszlo, A. și Moldovan, M. În: Chem. Tech., **11**, nr. 12, 1959, p. 663.
9. Braconier, F. În: Erdöl und Kohle, **13**, nr. 4, 1960, p. 248.
10. Patton, H. C. și Grubb, G. C. În: Petrol Refinier, **37**, nr. 11, 1958, p. 180.
11. Jost, W. În: Chem. Ing. Techn., **28**, nr. 11, 1956, p. 708.
12. Smith Doney, W. Patent S.U.A., nr. 2726, 276, 1955.
13. Du Bois Eastman: Proc. 5. th. Wld. Petroleum Congr. Sect. IV/13, 1959.
14. Dutkai, E. În: Rev. Chim., **16**, nr. 8, 1965, p. 366.



F. S. Popescu

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS

SINTEZA ŞI PROPRIETĂŢILE POLIETILENGLICOLETERILOR A ALCOOLILOR GRAŞI SINTETICI (C_9–C_{18}). I

Producţia agenţilor de suprafaţă neionici pe bază de polietilenglicoleteri ai acizilor graşi a cunoscut în ultimii ani pe plan mondial o creştere importantă, biodegradabilitatea lor avansată fiind un factor care a favorizat această situaţie.

Una dintre sursele de materii prime importante pentru obţinerea agenţilor de suprafaţă neionici o constituie alcoolii graşi sintetici, care prin etoxilare duc la alcooli graşi oxietilaţi (polietilenglicoleteri a alcoolilor graşi).

Pînă în prezent, însă, în literatura tehnică nu există un studiu mai mult sau mai puţin sistematic privind procesul tehnologic şi variaţia proprietăţilor derivaţilor de tipul polietilenglicolieterilor alcoolilor graşi sintetici, în funcţie de lungimea catenei hidrocarbonate şi de cea a lanţului polietilenglicolic hidrofil. Din această cauză s-a considerat util să se efectueze la Institutul de cercetări pentru foraj-extracţie (ICFE) — Cîmpina un studiu sistematic şi complex în această problemă.

În această lucrare se expune prima etapă a rezultatelor lucrărilor de laborator privind prepararea polietilenglicolieterilor a cîtorva fracţiuni de alcooli graşi sintetici de producţie indigenă, precum şi unele proprietăţi fizico-coloidale ale acestora, urmînd ca într-o publicaţie ulterioară să se prezinte şi comportarea acestor derivaţi în diverse procese industriale.

1. Partea experimentală

Materiile prime folosite la prepararea polietilenglicoleterilor a alcoolilor sintetici au fost:

— oxid de etilenă de puritate 98% şi $\rho_4^{20} = 0{,}8900$;

— alcoolii graşi sintetici C_9, $C_{10} - C_{11}$, $C_{12} - C_{14}$ şi $C_{15} - C_{18}$ obţinuţi prin oxidarea parafinelor (caracteristici conform tabelei 1).

— Catalizator NaOH STAS 98—1951.

a. *Prepararea polietilenglicolilor ai alcoolilor graşi sintetici*

Condensarea alcoolilor graşi sintetici cu oxid de etilenă a fost executată într-un reactor cu o capacitate de 2 l [1], în condiţiile arătate în tabela 2.

În scopul de a cuprinde întreaga gamă a valorilor HLB [2] determinate pentru diferite utilizări ale agenţilor de suprafaţă s-a căutat ca din fiecare tip de alcool să se obţină cel puţin cinci aducţii cu un grad de oxietilare de circa 5, 10, 15, 25 şi 40 moli de oxid de etilenă, raportat la molul de alcooli graşi cercetaţi. Reacţia de condensare a alcoolilor graşi cu oxidul de etilenă se produce în general cu viteză mai mare decît în cazul acizilor graşi, cu acelaşi număr de atomi de carbon, în aceleaşi condiţii de lucru.

Din datele prezentate în tabela 2 se constată că viteza medie de etoxilare a alcoolilor cercetaţi scade cu creşterea lungimii catenei hidrocarbonate a alcoolului. Alcoolii C_9 şi $C_{10} - C_{11}$ au viteze de etoxilare practic egale, dar sensibil mai mari, faţă de vitezele de etoxilare a alcoolilor $C_{12} - C_{14}$ şi $C_{15} - C_{18}$.

Această deosebire în ceea ce priveşte viteza medie de reacţie trebuie pusă în legătură cu formarea în primul stadiu al reacţiei a ionului alcooxietanol, care la alcoolii inferiori se formează mai uşor decît la alcoolii superiori.

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ALCOOLILOR SINTETICI TEHNICI UTILIZAŢI

Caracteristici	Alcool C_9	Alcool $C_{10} - C_{11}$	Alcool $C_{12} - C_{14}$	Alcool $C_{15} - C_{18}$
Densitatea (ρ_4^{20})	0,8290	0,8310	0,8360	—
Indicele de refracţie (n_D^{20})	1,4150	1,4196	1,4262	1,4230
Indicele de oxidril, mg KOH/g	375,0	327,7	293,2	229,3
Indicele de aciditate, mg KOH/g	0,013	0,028	0,070	0,039
Indicele de saponificare, mg KOH/g	0,150	0,048	0,400	0,490
Umiditatea, % g	0,7	0,7	0,3	lipsă
Indicele de iod (Hanus)	1,70	1,99	—	—
Greutatea moleculară	149,5	171,0	191,5	249,0
Temperatura de solidificare, °C	—	—	—	34

Tabela 2

CONDIȚIILE DE REACȚIE PENTRU ETOXILAREA ALCOOLILOR GRAȘI

Nr. crt.	Agentul de suprafață neionic	Greutatea moleculară	Parametri de lucru			
			temperatura, °C	presiunea, kgf/cm²	Timpul de reacție, h	Debitul mediu, moli/h
1	Alcool C_9 + 4,5 moli OE	347	200—204	1,8—2	1,10'	3,8
2	Alcool C_9 + 10,5 moli OE	611	198—204	1,8—2	1,00	10,5
3	Alcool C_9 + 14,0 moli OE	754	198—204	1,8—2	1,15'	11,2
4	Alcool C_9 + 24,0 moli OE	1 205	200—204	1,8—2	1,45'	13,6
5	Alcool C_9 + 32,5 moli OE	1 579	198—203	1,8—2	2,30'	12,9
6	Alcool C_9 + 38,0 moli OE	1 829	198—204	1,8—2	2,15	16,8
7	Alcool C_{10} — C_{11} + 5 moli OE	391	198—202	1,8—2	1,15	4,0
8	Alcool C_{10} — C_{11} + 10 moli OE	611	198—202	1,8—2	1,0	10,0
9	Alcool C_{10} — C_{11} + 14 moli OE	787	198—202	1,8—2	1,10	12,0
10	Alcool C_{10} — C_{11} + 25 moli OE	1 271	197—202	1,8—2	2,0	12,5
11	Alcool C_{10} — C_{11} + 40 moli OE	1 931	198—202	1,8—2	2,45	14,5
12	Alcool C_{12} — C_{14} + 5 moli OE	402	195—197	1,8—2	1,00	4,8
13	Alcool C_{12} — C_{14} + 10,0 moli OE	631	196—198	1,8—2	1,10	8,4
14	Alcool C_{12} — C_{14} + 15,0 moli OE	846	197—201	1,8—2	2,00	7,4
15	Alcool C_{12} — C_{14} + 24,0 moli OE	1 227	197—200	1,8—2	2,30	9,6
16	Alcool C_{12} — C_{14} + 38,0 moli OE	1 854	197—200	1,8—2	3,45	10,5
17	Alcool C_{15} — C_{18} + 6,0 moli OE	494	198—204	1,8—2	1,20	4,3
18	Alcool C_{15} — C_{18} + 10,0 moli OE	689	198—204	1,8—2	2,0	5,0
19	Alcool C_{15} — C_{18} + 14,5 moli OE	891	198—203	1,8—2	2,30	6,5
20	Alcool C_{15} — C_{18} + 28,0 moli OE	1 472	205—209	1,8—2	3,30	8,0
21	Alcool C_{15} — C_{18} + 32,5 moli OE	1 679	205—209	1,8—2	3,40	9,0
22	Alcool C_{15}— C_{18} + 36,0 moli OE	1 766	200—203	1,8—2	3,0	10,0

2. Proprietățile agenților neionici obținuți

A.A.S. sintetizați au fost cercetați pentru a li se stabili unele caracteristici fizico-coloidale mai importante în funcție de variația numărului atomilor de C în partea hidrofobă și a numărului de moli de oxid de etilenă din partea hidrofilă a moleculelor, ca: activitatea de suprafață, punctele de tulburare și topire, viscozitatea, indicii de refracție.

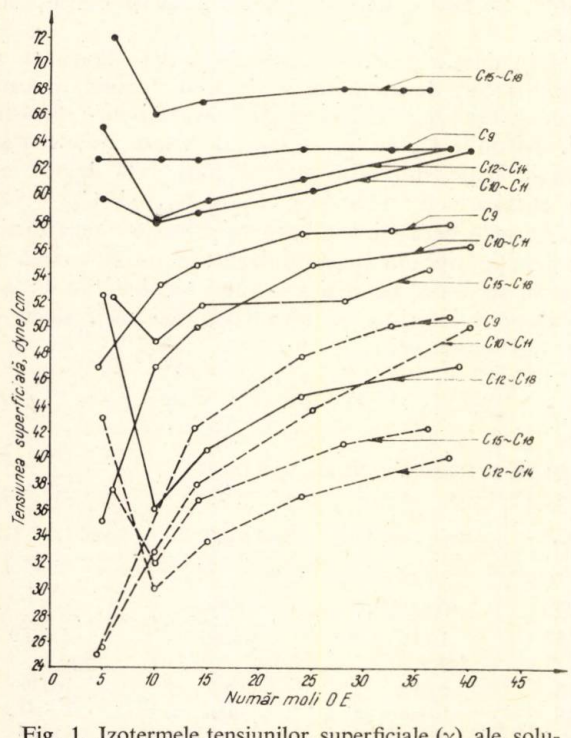


Fig. 1. Izotermele tensiunilor superficiale (γ) ale soluțiilor apoase de agenți neionici cercetați:
Concentrația soluțiilor apoase ale agenților de suprafață: — 0,001% g; — 0,010% g; — 0,100% g.

Metodele de analiză utilizate pentru determinarea acestor caracteristici au fost cele uzuale.

Se menționează că pentru determinarea tensiunilor superficiale și interfaciale s-a folosit metoda cîntăririi picăturii după Harkins-Brown, cu stalagmometrul prevăzut cu siringă și micrometru. Timpul de formare a picăturii a fost de 60 s.

Această metodă a permis să se efectueze măsurători de tensiune superficiale și interfaciale precise (± 0,3 dyne/cm) și a dus la scurtarea timpului de determinare.

a. *Tensiunea superficială*

Toți cei 22 de aducți obținuți prin etoxilarea celor 4 tipuri de alcooli grași sintetici prezintă activitatea de suprafață care se poate evalua din valorile tensiunii superficiale la granița soluție de agent neionic — aer și a tensiunii interfaciale la granița soluție de agent neionic — lichid organic nepolar.

Rezultatele acestor determinări sînt arătate în diagramele care prezintă variația valorii γ, dyne/cm, în funcție de numărul de moli de oxid de etilenă din aduct (fig. 1—2). Concentrațiile soluțiilor apoase ale agenților neionici pentru care s-au efectuat determinările valorilor tensiunii superficiale și interfaciale au fost de 0,001, 0,01 și 0,1 %, iar tensiunile interfaciale s-au determinat la interfața soluției apoase de agent neionic -*n*-heptan, de aceeași concentrație.

Din examinarea curbelor prezentate în figurile 1 și 2 rezultă că tensiunile superficiale și interfaciale suferă o creștere ușoară la lungimea catenei polietilenglicolice. Activitatea de suprafață cea mai mare a soluțiilor de agenți neionici de concentrație 0,001 % o manifestă aducții cu grade de etaxilare mediu corespunzînd unui lanț polietilenglicolic de circa 10 moli oxid de etilenă.

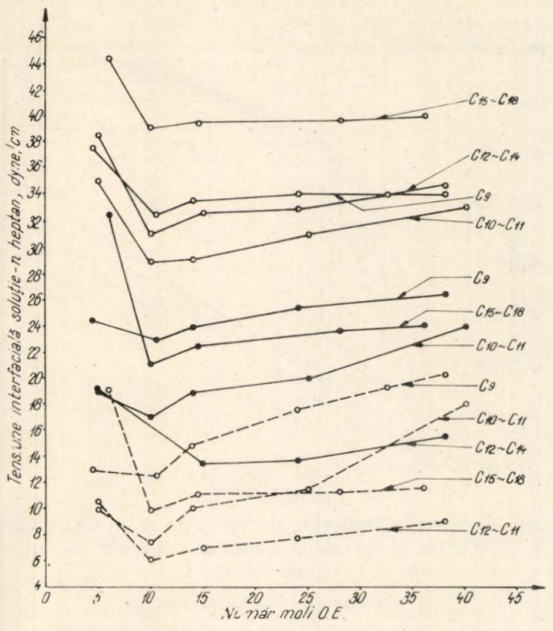


Fig. 2. Izotermele tensiunilor interfaciale (γ_{12}) ale soluțiilor apoase de agenți neionici cercetați la granița soluție-*n*-heptan.

Concentrația soluțiilor apoase ale agenților de suprafață: — 0,001% g; — 0,010% g; — 0,100% g.

Creșterea numărului de atomi de carbon în catena alcoolilor cercetați duce la o creștere a activității de suprafață, pentru trecerea de la alcoolii C_9 la C_{10-11} și la C_{12}–C_{14} și apoi scade simțitor la trecerea de la alcoolii C_{12}–C_{14} la C_{15}–C_{18}.

Se constată de asemenea că creșterea tensiunilor superficiale și interfaciale cu lungimea catenei de polietilenglicol este mai pronunțată la concentrațiile soluțiilor de agenți neionici de 0,01 și 0,1%, în timp ce această creștere este mai puțin pregnantă pentru concentrația de 0,001%, omologii etoxilați ai alcoolului C_{15}–C_{18} constituie o excepție, valorile tensiunilor superficiale și interfaciale a soluțiilor lor intercalîndu-se între valorile prezentate de soluțiile omologilor etoxilați ai alcoolilor C_{10}–C_{11} și C_{12}–C_{14}.

Astfel, dacă se face abstracție de cazul aducțiilor alcoolilor C_{15}–C_{18} se poate afirma că valorile γ și $\gamma_{1,2}$ scad cu creșterea numărului de atomi de C în catena alcoolilor după următoarea schemă:

$$\gamma\ C_9 > \gamma\ C_{10}\text{–}C_{11} > \gamma\ C_{12}\text{–}C_{14}$$

și, respectiv:

$$\gamma_{1.2}\ C_9 > \gamma_{1.2}\ C_{10}\text{–}C_{11} > \gamma_{1.2}\ C_{12}\text{–}C_{14}$$

Aducții alcoolilor C_{15}–C_{18} au valorile tensiunilor superficiale cuprinse între cele ale alcoolilor C_{10}–C_{11} și C_{12}–C_{14}, și anume:

$$\gamma C_{10}\text{–}C_{11} > \gamma C_{15}\text{–}C_{18} > \gamma C_{12}\text{–}C_{14}$$

Din diagramele din figurile 1 și 2 rezultă de asemenea că valorile tensiunilor superficiale și interfaciale ale primilor termeni studiați sînt mai ridicate decît valorile respective ale termenilor imediat superiori, ceea ce este în contradicție cu regula generală că tensiunea superficială și interfacială crește cu gradul de etoxilare al aducților respectivi. Această anomalie se datorește probabil caracterului puternic hidrofob al aducților inferiori.

b. Punctele de tulburare și de topire

Variația punctului de tulburare a soluțiilor apoase ale polietilenglicoleterilor alcoolilor cercetați în funcție de lungimea lanțului polioxietilenic adiționat este prezentată în figura 3.

Studiind această proprietate se constată că punctele de tulburare cresc, cum este și firesc, cu gradul de etoxilare și cu lungimea carbocatenei alcoolului respectiv.

Urmărind mersul curbelor pe diagrama din figura 3 se constată că aducții proveniți din alcoolii C_9 și C_{10}–C_{11} au punctele de tulburare foarte apropiate fiind în același timp apreciabil distanțate de punctele de tulburare ale derivaților etoxilați ai alcoolilor $C_{12} - C_{14}$ și $C_{15} - C_{18}$.

În general se constată că punctele de tulburare cresc mult pînă la un grad mediu de etoxilare (circa 14—15 moli de oxid de etilenă pentru o moleculă de alcool gras), după care creșterea devine mult mai lentă

Datorită unei foarte bune reproductibilități și a ușurinței de determinare a punctelor de tulburare a soluțiilor de agenți de suprafață neionici, această caracteristică poate servi ca metodă de identificare și control de fabricație, mai ales pentru derivați cu grad mic și mediu de etoxilare.

Tot în figura 3 este prezentată dependența punctelor de topire a aducților studiați în funcție de lungimea lanțului de oxid de etilenă adiționat.

Din diagrama din figura 3 rezultă că punctele de topire a aducților studiați cresc brusc pînă la un grad mediu de etoxilare (circa 14—15 moli oxid de etilenă), după care creșterea devine mult mai lentă.

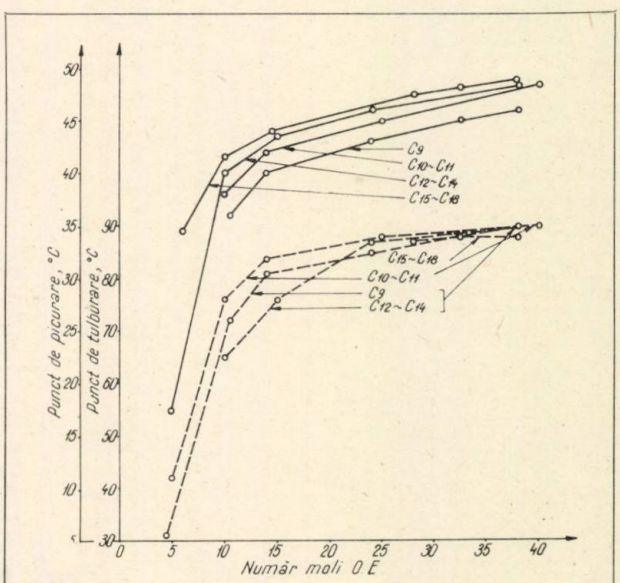


Fig. 3. Variația punctelor de tulburare și a punctelor de topire la agenți de suprafață neionici cercetați în funcție de gradul de etoxilare:

— punct de picurare; — punct de tulburare.

c. *Indicele de refracție și viscozitatea aducților*

În figura 4 se redă variația valorilor indicelui de refracție și a viscozității în funcție de gradul de etoxilare al aducților studiați.

Indicii de refracție cresc cu gradul de etoxilare indiferent de lungimea lanțului hidrofob al alcoolilor.

Cît privește viscozitatea aducților studiați tot din diagrama din figura 4 se constată că aceasta suferă o creștere o dată cu lungimea lanțului de polioxietilenă, dar crește și cu lungimea carbocatenei alcoolului respectiv.

Se observă de asemenea o bună concordanță între variația indicelui de refracție și a viscozității aducților studiați.

3. Concluzii

1. S-au sintetizat în laborator prin etoxilarea alcoolilor C_9, C_{10}–C_{11}, C_{12} — C_{14} și C_{15}–C_{18} agenții activi de suprafață cu grad de etoxilare între 4 și 40 moli OE, obținîndu-se în total 22 produse și s-a stabilit în pilot procesul tehnologic respectiv.

2. S-au cercetat agenții de suprafață neionici sintetizați determinîndu-se variația unor caracteristici fizico-coloidale în funcție de lungimea carbocatenei alcoolului și a lanțului polioxietilenglicolic adiționat, stabilindu-se că unii prin aducții obținuți posedă o bună activitate de suprafață.

Judecînd după valorile tensiunii superficiale la granița cu aerul și la granița cu un lichid nepolar și după variația punctelor de tulburare a soluțiilor de agenți de suprafață neionici obținuți, precum și după

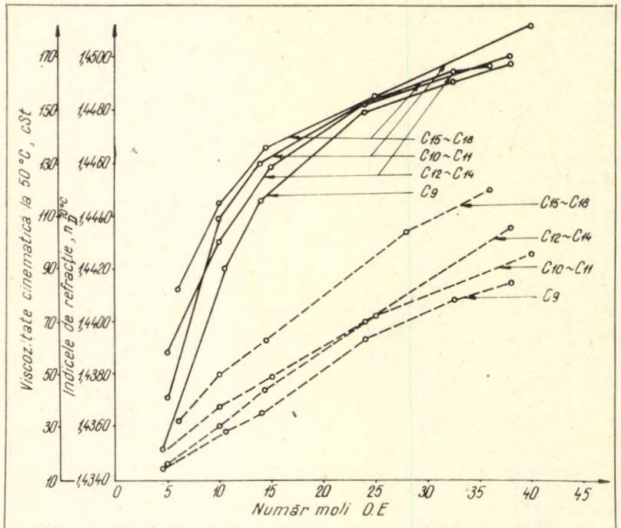


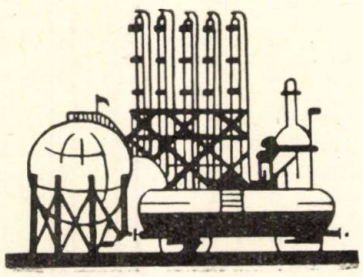
Fig. 4. Variația indicelui de refracție și a viscozității în funcție de gradul de etoxilare al aducților alcoolilor grași sintetici:
— viscozitatea; – indici de refracție.

celelalte caracteristici se poate evalua activitatea lor de suprafață după următorul șir:

$$C_9 < C_{10}–C_{11} < C_{15}–C_{18} < C_{12}–C_{14}$$

Bibliografie

1. Popescu, F. și Basarabescu, T. Contribuții la obținerea unor produși neionogeni cu activitate de suprafață. În: Petrol și Gaze **16**, nr. 6, 1965, p. 344–347.
2. Griffin, W. C. J. Soc. Cosmet Chem. **1**, 1949, p. 311.



A. Aloman

SINTEZA CALCOGENURILOR DE LANTANIDE

Chimia metalelor lantanide și a compușilor lor a început să se dezvolte sensibil numai în ultimele două decenii [1, 2], ca urmare a cerințelor de materiale noi în tehnica nucleară, a semiconductorilor, a materialelor speciale pentru electronică (laseri și maseri) a materialelor refractare, etc. Deși după răspîndirea în scoarța terestră ca atare nu sînt metale rare, lantanidele sînt dispersate și se obțin cu greutate în stare pură datorită dificultății separării unui metal lantanid de altul. Un alt inconvenient îl constituie oxidabilitatea ridicată a unora dintre lantanide [3, 4]. La temperatura camerei, în aer uscat sau umed, La, Ce, Pr și Nd se oxidează vizibil, în timp ce celelalte lantanide își păstrează timp îndelungat luciul metalic al suprafeței. La temperaturi mai mari de 180—200°C, în aer, toate metalele lantanide se oxidează cu formarea oxizilor Ln_2O_3 (cu excepția Ce, Pr și Tb care formează oxizii CeO_2, Pr_6O_{11} și Tb_4O_7).

În general operațiile cu lantanide se efectuează în vid sau în atmosferă de gaz inert. De asemenea, se recomandă [5] ca păstrarea, curățirea și tăierea lantanidelor să se facă în ulei mineral.

Topirea metalelor lantanide se poate face în creuzete din CaO, BeO, ZrO_2 [3], MgO, BN [6] și uneori din molibden și tantal. Lantanidele reacționează la temperaturi ridicate cu cuarțul și grafitul.

O mare grupă de compuși ai lantanidelor care a atras în ultimul timp atenția cercetătorilor din țările avansate o constituie grupa calcogenurilor (compușii cu S, Se sau Te).

Deși calcogenurile de lantanide au început să fie studiate relativ recent, totuși se prevede utilizarea lor în tehnica modernă.

O serie de calcogenuri de lantanide posedă proprietăți semiconductoare și remarcabile forțe termoelectromotoare care se mențin pînă la temperaturi ridicate, ceea ce le fac utilizabile în dispozitive semiconductoare termoelectrice.

Multe din calcogenurile de lantanide au temperatura de topire ridicată și sînt rezistente la acțiunea metalelor și sărurilor topite, putînd fi folosite ca materiale refractare.

Cercetările au demonstrat că se pot utiliza calcogenurile de lantanide drept catalizatori, ca adaosuri la fabricarea sticlelor speciale, ca materiale antifricțiune și materiale pentru industria electronică.

Această nouă clasă de substanțe prezintă un deosebit interes științific și practic; inițierea unor cercetări în această direcție în țara noastră sînt datorite inițiativei catedrei de Chimie Anorganică de la Universitatea din București.

Un prim pas în acest sens îl constituie cunoașterea celor mai adecvate metode de sinteză, problemă căreia îi este consacrat articolul de față, rezultat al cercetărilor noastre [7—9] și al analizei datelor existente.

Diagramele de echilibru lantanid (Ln)— calcogen (X) au fost puțin studiate pînă în prezent [7]. Din examinarea diagramelor trasate [8] rezultă că tipurile de calcogenuri cele mai des întîlnite sînt: LnX, Ln_3X_4, Ln_2X_3 și LnX_2.

De remarcat că mai importanți pentru chimia calcogenurilor de lantanide sînt compușii stabili de tipul Ln_2X_3 care pot servi ca materie primă pentru sinteza celorlalți compuși.

Se recomandă următoarele metode de sinteză a calcogenurilor la lantanide:

1. Reacția dintre componenți: lantanide și calcogeni.

a. Reacția dintre componenții în fază solidă în contact [9, 10]. Șpanul sau pulberea de lantanid și calcogen în proporția necesară se introduce într-o fiolă de cuarț care se videază pînă la 10^{-4}—10^{-5} mmHg. Încălzirea se face pînă la temperaturi de 600—1 000°C în funcție de compusul care urmează să se obțină. În general, temperatura de sinteză este cu atît mai ridicată cu cît este mai mare raportul dintre cantitatea de lantanid și calcogen Ln/X din formula compusului Ln_xX_y. Menținerea la temperatura maximă se face în jur de 100 de ore. Reacția este puternic exotermă, și uneori poate avea loc explozie [11]. Pentru omogenizare, după sinteză, se poate executa o recoacere de cîteva zile la temperatura maximă a regimului termic.

Calcogenurile de ceriu se obțin mai greu prin această metodă deoarece au loc explozii în timpul încălzirii [12].

Majoritatea lantanidelor reacționează cu cuarțul, începînd de la 700°C pentru Er [13] și Nd [14], de la 900°C pentru La [9]. De aceea pentru încălziri la temperaturi mai ridicate se folosesc creuzete de molibden, tantal, grafit, corund, ș.a.

Reacția dintre lantanid și cuarț la temperaturi mai ridicate, poate fi evitată dacă se asigură interacțiunea metalului cu elementul calcogen (S, Se, Te) prin menținerea de lungă durată (sute de ore) la temperaturi mai scăzute (700°C).

b. Reacția dintre componenți în fază gazoasă și solidă. În acest caz se folosesc fiole de cuarț ramificate astfel că elementele în stare solidă nu vin în contact. Aceasta împiedică reacția intensă care are loc la contactul fazelor solide. Această reacție duce la explozii la temperaturi relativ scăzute. Astfel, reacția dintre Ce și Se are loc cu explozie la 300°C [12], Dy și Se la 400°C [6], Gd și Se la 500°C [11].

Prin folosirea fiolelor de cuarț ramificate are loc o absorbție lentă a vaporilor de calcogen de către metalul lantanid, ceea ce face ca reacția să fie mai puțin violentă.

Pentru efectuarea sintezei, temperatura se ridică lent pînă la 950°C (aproximativ în 10—24 ore) și se menține la această temperatură aproximativ 20—100 ore. Periodic se observă mersul reacției. Reacția se consideră terminată dacă pe pereții tubului de reacție încetează să mai condenseze vaporii elementului volatil calcogen (la scoaterea tubului din cuptor) și dacă produsul reacției are un aspect omogen. Pentru omogenizarea perfectă produsul reacției se supune unei recoaceri îndelungate (10—20 zile) la temperaturi de peste 950°C.

Vickery [11] a folosit pentru obținerea seleniurilor de gadoliniu un cuptor cu două zone de încălzire. Partea tubului de reacție în care se introduce Gd se încălzește pînă la 900°C cu viteză de ~ 300°C/h. Partea tubului de reacție în care se găsește Se se încălzește cu viteza de 100°C/h pînă la temperatura de 450°C. În ambele zone se mențin temperaturile constante de 900 și 450°C timp de 8 ore după care se execută răcirea sistemului cu viteza de ~ 200°C/h.

Mularz [16] a utilizat pentru obținerea telururilor de La, Ce, Pr, Nd și Dy un regim de sinteză rapid. Creuzetul de grafit care conține amestecul stoechiometric de lantanid și telur se introduce într-un tub de cuarț care se videază (10^{-4}—10^{-5} mm Hg) și se încălzește într-un cuptor cu rezistență electrică pînă la 700°C. După cîteva ore, cînd componenții au reacționat complet tubul de cuarț, se introduce într-un cuptor de inducție în care se încălzește cîteva minute la o temperatură superioară temperaturii de topire a calcogenurii respective, după care se răcește lent. În felul acesta se obțin mici lingouri de compus cu luciu metalic (spre deosebire de metodele de mai sus prin care se obținea pulbere de calcogenură).

La topire unele calcogenuri pot disocia parțial. De aceea pentru obținerea lor de compoziție stoechiometrică este necesar ca topirea să se facă în atmosferă de vapori ai componentului volatil (S, Se sau Te).

c. Reacția dintre componenți în fază gazoasă și lichidă [6]. Reacția dintre topitura de lantanid și vaporii de calcogen se efectuează în tuburi de cuarț vidate în care componenții sînt puși în nacele situate în zone cu temperaturi diferite ale unui cuptor. Nacela cu calcogen se încălzește pînă la o temperatură care să dea posibilitatea să se mențină concentrația necesară a vaporilor. Nacela cu metalul lantanid se menține la o temperatură cu puțin superioară temperaturii lui de topire. Temperatura părții celei mai reci a tubului de cuarț se ridică lent, astfel încît să crească treptat concentrația vaporilor de calcogen. Pe măsură ce crește concentrația vaporilor de calcogen în porțiunile mai reci ale topiturii începe să se formeze primele cristale de calcogenură.

O a doua variantă a metodei cere ca nacela cu topitura de lantanid să fie menținută la o temperatură cu puțin superioară temperaturii de topire a calcogenurii ce urmează să se sintetizeze. Treptat se ridică temperatura porțiunii mai reci a tubului de cuarț pînă cînd presiunea de vapori a elementului calcogen devine egală cu tensiunea de disociere a calcogenurii. Pe măsura desfășurării reacției nacela cu topitură se scoate lent din zona caldă realizîndu-se astfel o cristalizare treptată a compusului.

La această metodă se pune problema folosirii unor conteinere adecvate ținînd cont că lantanidele topite reacționează cu cuarțul și grafitul, iar vaporii de sulf, selen și telur la interacțiuni de lungă durată corodează conteinerele metalice. Deci, se recomandă folosirea unor creuzete de CaO, MgO, BeO, ZrO_2, BN, etc.

2. Reacția dintre elementul lantanid (pulbere) și H_2S, H_2Se sau H_2Te. În locul metalului se poate folosi hidrura respectivă ceea ce este mai avantajos avînd în vedere că unele lantanide sînt piroforice și că printr-o astfel de reacție se evită formarea oxicalcogenurilor [17].

3. Metoda obținerii calcogenurilor prin încălzirea la temperaturi ridicate a unui amestec fin de oxid de lantanid și element calcogen [12]. De exemplu:

$$CeO_2 + 3\,Se \xrightarrow{1\,400°C} CeSe + 2\,SeO.$$

În timpul încălzirii o parte din seleniu se evaporă și se depune în părțile mai reci ale tubului de reacție. De aceea trebuie să se lucreze cu exces de seleniu.

Oxiseleniura care se poate forma conform reacției $CeO_2 + Se \rightleftarrows Ce_2O_2Se$ este un compus instabil care se descompune prin încălzire în aer cu separarea seleniului.

4. Reacția dintre oxizii lantanidelor și H_2S, H_2Se sau H_2Te [12, 17—19].

$$Ln_2O_3\,(LnO_2) + H_2X \rightarrow Ln_xX_y + H_2O$$

De exemplu:

$$CeO_2 + H_2Se \rightarrow Ce_x\,Se_y + H_2O\ [12].$$

În funcție de temperatura reacției se obține:

— la 500—700°C: $CeSe_2 + Ce_2Se_3 + CeO_2$;

— la 1 100°C: CeSe;

— la 1 100—1 200°C: Ce_2Se_3.

Cu ajutorul acestei metode au fost obținute seleniuri Ln_2Se_3 pentru metalele Pr, Nd, Sm, Eu și Tb, reacția efectuîndu-se la 1 100°C în timp de 2—2,5 ore. Încercările făcute în aceleași condiții pentru celelalte lantanide au dus la formarea oxiseleniurilor. Aceasta se datorește probabil particularităților structurii electronice a acestor metale, reducerea oxizilor lor realizîndu-se cu dificultate.

Pentru obținerea sulfurilor Ln_2S_3 această metodă este des folosită. Reacția dintre oxizi și H_2S avînd loc în prezența reducătorilor (cărbune, sulf) [20]. Randamentul reacției în substanța de bază Ln_2S_3 este numai de 95—96% [21]. Temperatura procesului variază între 1 200—1 600°C. La temperaturi mai joase sau în cazul insuficienței reducătorului se formează oxisulfuri [19].

Prin această metodă obținerea monosulfurilor LnS este foarte dificilă.

Prin reacția dintre oxizii lantanidelor cu H_2S, H_2Se sau H_2Te nu se pot obține calcogenuri pure, deoarece după sinteză rămîne în produsul reacției o cantitate importantă de oxigen care influențează negativ asupra proprietăților compușilor [22].

5. Pentru obținerea sulfurilor Ln_2S_3, Markovski [23] a propus reacția dintre oxizii lantanidelor și sulfura de carbon (Metoda a fost inițial folosită pentru obținerea oxisulfurilor $Ln_2O_3 + CS_2 \xrightarrow{800°C} Ln_2O_2S$ [24].

Din punct de vedere termodinamic reacția cu CS_2 este mai avantajoasă decît reacția cu H_2S deoarece reacției $Ln_2O_3 + CS_2 \rightarrow Ln_2S_3$ îi corespunde o variație mai mare a energiei libere.

Metoda permite obținerea sulfurilor de compoziție stoechiometrică ceea ce este foarte important în cazul folosirii lor în calitate de materiale semiconductoare.

6. Reacția dintre săruri ale lantanidelor și H_2S, H_2Se sau H_2Te. Pentru sinteza Dy_2Se_3, de exemplu, s-au folosit reacțiile:

$$Dy_2O_3 + CCl_4 \xrightarrow{550°C} 2\,DyCl_3 \qquad [25]$$

$$2\,DyCl_3 + 3H_2Se \xrightarrow{800°C} Dy_2Se_3 + 6HCl \qquad [6]$$

Prin reacția a doua desfășurată timp de 36 de ore s-au obținut mici monocristale de formă neregulată de compus Dy_2Se_3. Puritatea compusului Dy_2Se_3 poate fi mărită prin purificarea prealabilă prin topire zonară a clorurii.

Prin reacția dintre H_2S uscat și cloruri sau sulfați de lantanide la 600—1 000°C pot fi obținute sulfuri de diverse compoziții care însă adesea sînt impurificate cu oxisulfuri. Astfel s-a obținut, de exemplu, Ce_2S_3 prin interacțiunea de lungă durată a H_2S cu clorura, bromura sau iodura de ceriu [26].

7. Pentru sinteza seleniurilor de La, Ce, Pr, Nd, Sm și Gd, Markovski [27] a folosit reducerea cu hidrogen a seleniților acestor elemente.

Seleniții s-au obținut prin interacțiunea soluțiilor de acid selenios cu soluții de acetat de La, sulfat de Ce, azotat de Pr, azotat și clorură de Nd, azotați de Sm și Gd. Reducerea seleniților:

$La_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3$; $Nd_2(SeO_3)_3 \cdot 7H_2O$,

$La_2(SeO_3)_3 \cdot 2H_2O$, $Sm_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3$,

$Ce_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot H_2O$, $Sm_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot 3H_2O$,

$Pr_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3 \cdot H_2O$, $Gd_2(SeO_3)_3 \cdot H_2SeO_3$,

s-a efectuat în curent de hidrogen cu un debit de 20 l/h la temperaturi variind între 350—1 000°C cu o durată de 1—5 ore. În urma reducerii se obțin compuși apropiați de formula $Ln_2O_{2-3}Se$. Dacă însă reducerea nu se face în curent de hidrogen pur ci în curent de amestec de $H_2 + H_2Se$ la 600°C se asigură transformarea oxiseleniurilor în seleniuri de compoziție apropiată de formula $LnSe_2$. Pentru a obține Ln_2Se_3 e necesară eliminarea unei părți a seleniului din $LnSe_2$ prin încălzirea acestui compus în vid sau în curent de hidrogen la 600—700°C.

8. Disocierea termică a calcogenurilor superioare pentru obținerea celor inferioare. Această metodă este importantă și pentru studierea diagramelor de echilibru lantanid-calcogen.

Drept exemplu poate servi disocierea termică a calcogenurilor de lantan [9]:

$$LaTe_3 \xrightarrow{450°C} LaTe_2 \xrightarrow{935°C} La_2Te_3.$$

Încălzirea pentru disociere trebuie efectuată foarte lent iar răcirea după obținerea compusului dorit trebuie efectuată rapid.

9. Obținerea diferitelor calcogenuri de lantanide din compusul Ln_2X_3.

a. Reducerea calcogenurilor Ln_2X_3 cu metale lantanide și obținerea monocalcogenurilor $Ln_2X_3 + Ln \rightarrow 3\,LnX$. Reacția are loc la temperaturi ridicate, în vid, între brichete de Ln_2X_3 și topitură de lantanid [28]. De obicei nu se folosește metal ci hidrura metalului iar reducerea se face în vid la 1 600—2 250°C.

b. Reacția dintre Ln_2X_3 și sulf, seleniu sau telur poate duce la obținerea calcogenurilor superioare [29].

$$Ln_2X_3 + X \rightarrow 2LnX_2$$

c. Prin reacția la temperaturi ridicate și în vid a calcogenurilor Ln_2X_3 cu monocalcogenuri LnX se obțin compușii Ln_3X_4.

$$Ln_2X_3 + LnX \rightarrow Ln_3X_4.$$

d. Obținerea monocalcogenurilor prin reducerea electrolitică a compușilor Ln_2X_3 în stare topită. Drept exemplu poate servi obținerea CeS prin reducerea electrolitică a Ce_2S_3 [30].

e. Reducerea metalotermică, deobicei cu aluminiu, a unui amestec de $Ln_2X_3 + Ln_2O_2X$ sau $Ln_2X_3 + Ln_2O_3$ cu formarea monocalcogenurii LnX [17].

De exemplu:

$$3\,Ln_2S_3 + 3\,Ln_2O_2S + 4\,Al = 12\,LnS + 2\,Al_2O_3$$

$$2\,Ln_2S_3 + Ln_2O_3 + 2\,Al = 6\,LnS + Al_2O_3.$$

Reducerea se efectuează în vid la 1 300—1 600°C cu îndepărtarea excesului de aluminiu și alumină sub formă de monoxid volatil $Al_2O_3 + Al \rightarrow 3\,AlO$.

Bibliografie

1. Vickery, R. C. ș.a. Chemistry of the lanthanons. Butterworth, London, 1953.
2. Vickery, R. C. Analytical chemistry of the rare earths. Pergamon Press, Oxford, 1960.
3. Zelikman, A. N. Metallurgia redkozemelnih metallov. Moskva, 1961.
4. *** Rare metals handbook Ed. C. A. Hampel, N. Y., 1961.
5. Ramsey, T. H., Steinfink H., Weiss E. J. În: Inorg. Chem., **4**, nr. 8, 1965, p. 1 154.
6. Miller, J. F. Himes, R. C. În: Rare earth research. Ed. E. V. Kleber: N. Y. 1961.
7. Aloman, A., Gorelik, S. S., Maloveţkaia, V. M. În: Metalurgia, **20**, nr. 2, 1968, p. 72.
8. Aloman, A. În: Studii şi cercetări de metalurgie, **13**, nr. 3, 1968.
9. Aloman, A., Gorelik, S. S., Maloveţkaia, V. M. În: Revista de chimie, **19**, nr. 5, 1968, p. 268.
10. Iandelli, A. În: Gazz. Chim. Ital. **85**, nr. 7×8, 1955, p. 881.
11. Vickery, R. C., Muir, H. M. În: Rare earth research. Ed. E. V. Kleber, N. Y., 1961.
12. Oboloncik, V. A., Laşkarev, G. V. În: Voprosî teorii i primenenia rzm. Nauka, M. 1964.
13. Haase, D. J., Steinfink, H., Weiss, E. J. În: Inorg. Chem. **4** nr. 4, 1965, p. 538.
14. Lin, W., Stenfink, H., Weiss, E. J. În: Inorg. Chem. **4**, nr. 6, 1965, p. 877.
15. Ramsey, T. H., Steinfink, H. Weiss, E. J. În: Rare earth research N. Y. 1964, p. 303.
16. Mularz, W. L., Wolnik, S. J. În: Rare earth research. N. Y. 1964, p. 473.
17. Samsonov, G. V. Tugoplavkie soedinenia rzm s nemetallami. M. 1964.
18. Banks, E., Stripp, K. F., Newkirk, H. W., Ward R. În: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 2 450.
19. Eastman, E. D., Brewer, L., Bromley, L. În: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 2 248.
20. Picon, M. În: C.R, **192**, 1931, p. 684.
21. Samsonov, G. V., Radzikovskaia, S. V. În: Uspehi himii, **30**, 1961, p. 60.
22. Vickery, R. C., Muir H. M. În: AEC, **1**, 1961, p. 179.
23. Markovski, L. I. ş.a. În: J.P.H., **38**, nr. 2, 1965, p. 411.
24. Eick, H. A. În: J. Amer. Chem. Soc. vol. **80**, 1958, p. 43.
25. Miller, J. F., Miller S. E., Himes R. C. În: J. Amer. Chem. Soc., vol. **81**, 1959, p. 4 449.
26. Strotzer, E., Bieltz, W., Meisel, K. În: Z. anorg. allgem. Chem., **239**, 1938, p. 76.
27. Markovski, L. I. ş.a. În: JPH, **38**, nr. 4, 1965, p. 717.
28. Zvereva, N. P. În: DAN SSR, **113**, 1957, p. 333.
29. Flahaut, J., Guittard M., Patrie M. În: Bull. Soc. Chim. France, nr. 11—12, 1959, p. 1 917.
30. Didchenko, R. În: J. Electrochem. Soc., **149**, 1962, p. 247.

△ △ △

D. Marcus, H. Ozarchievici şi I. Crăciun

FOLOSIREA UNOR RĂŞINI SCHIMBĂTOARE DE IONI PENTRU REŢINEREA ŞI PURIFICAREA PLATINEI DIN SOLUŢII

Utilizarea schimbătorilor de ioni în practica analitică şi în tehnologia reţinerii din soluţii şi separării individuale a metalelor platinice a constituit în ultimul timp o preocupare permanentă a cercetătorilor în acest domeniu. Comoditatea folosirii ioniţilor pentru purificări şi eficacitatea proceselor constituia o tentaţie justificată în tehnologia de prelucrare fină a metalelor preţioase.

Lucrările efectuate cu schimbătorii de ioni în scopuri analitice au urmărit atît mărirea sensibilităţii unor metode uzitate pentru determinarea metalelor platinice, de exemplu în cromatografie pe hîrtie cu schimbători [1], sau în metode spectrocolorimetrice [2], cît şi pentru separări cantitative din soluţii [3]. Pentru o separare totală este necesar ca metalul platinic să fie la o anumită valenţă şi să se evite procesele de reducere a complecşilor metalelor pe răşină [4]. În acest sens, folosirea tioureei pentru complexare şi a răşinii Dowex 50 × 8 a dat rezultate bune. Separarea metalelor platinice din soluţiile clorocomplecşilor lor a fost pe larg studiată [5], determinîndu-se condiţiile unor separări eficiente pe răşina Amberlite IRA-400, în cazul prezenţei a două sau mai multe metale platinice.

Separarea perechilor de metale platinice sub formă de complecşi amoniacaţi s-a studiat [6] pe Dowex-2. Chiar şi pentru separarea izomerilor *cis*-, *trans*-, a complecşilor triaminici ai platinei [7] s-au folosit răşini schimbătoare — cationitul KU-2.

În scopuri tehnologice s-au folosit răşini de tipul Dowex-50, pentru separarea platinei din soluţii diluate de percloraţi [8] sau pentru recuperarea aliajelor Pt-Rh [9], pe această cale îndepărtîndu-se metalele nenobile care rămîn fixate pe răşină. Pentru a asigura randamente bune, anionii platinici din soluţie sînt trecuţi în săruri de sodiu, eluarea răşinii făcîndu-se cu NaCl. În vederea realizării unei purităţi corespunzătoare pentru fabricarea catalizatorilor, metalele platinice, existente ca anioni în soluţie, sînt purificate [10] de metalele însoţitoare pe cationiţi, în efluent trecînd metalele platinice.

Cea mai largă utilizare în tehnologia platinei şi metalelor platinice au căpătat-o însă anioniţii. Folosirea răşinii Dowex 1 × 10 pentru reţinerea platinei din soluţii fluorhidrice 1—24 M a dat rezultate bune [11], iar în cazul unui solvent organic, reţinerea este completă [12] (combinarea extracţiei cu solvenţi, cu reţinerea pe schimbători). Din soluţii clorhidrice industriale cea mai bună reţinere s-a obţinut [13—15] pe răşina EDE-10 P (metalele de bază au fost în prealabil precipitate la pH = 6). S-au folosit soluţii reziduale din metalurgia neferoasă avînd 0,5 g Pt/l şi 0,5% HCl liber. Lucrînd cu soluţiile de la afinarea platinei care au un conţinut apropiat de cel arătat, s-au obţinut [16] reţineri satisfăcătoare şi pe răşina AB-17.

Din datele de literatură rezultă că folosirea răşinilor schimbătoare în tehnologia de separare din soluţii şi purificare a platinei apare avantajoasă, atît prin reţinerea impurităţilor pe cationit, cît şi în condiţiile fixării acidului cloroplatinic pe anionit. În primul caz, important este ca acidul hexacloroplatinic să nu reacţioneze cu cationii fixaţi pe răşină, fiind un acid tare. În al doilea caz, rămînerea impurităţilor în faza apoasă constituie factorul hotărîtor. Trecerea cationilor în efluent şi eluarea uşoară a coloanei, reducerea influenţei altor anioni prezenţi asupra capacităţii de schimb a răşinii şi eluarea eficientă a anionului clorocomplexului platinic reprezintă elementele de bază ale procesului. Lucrările de laborator au urmărit stabilirea condiţiilor de folosire a unor răşini indigene în scopurile menţionate. Pentru aceasta s-au pregătit soluţii din platină pură (99,99%), în condiţiile unei soluţii-etalon de acid cloroplatinic. Trecerea peste coloana cu schimbători şi eluarea se făcea la temperatura camerei.

Stabilirea capacităţii de schimb a anioniţilor

Deoarece anioniţii de forma —Cl au prezentat o slabă capacitate în cazul acidului cloroplatinic, s-au folosit toate răşinile de forma —OH. Rezultatele obţinute în cazul unei soluţii de $H_2[PtCl_6]$ cu 0,299 g Pt/l sînt date în tabela 1.

Tabela 1

CAPACITATEA DE SCHIMB A RĂŞINILOR ÎN CAZUL SOLUŢIEI DE ACID CLOROPLATINIC

Nr.	Răşina	Capacitate de schimb volumetrică, mechivg/cm³	Cantitatea de platină reţinută, mg/l g răşină sicativă
1	Daction AT-4	0,80	115
2	Amberlite-410	0,062	33,5
3	Vionit AT-1	0,044	24
4	Daction A-8	0,024	13,1

Observaţii. În toate cazurile, volumul de răşină a fost de 4 ml şi debitul soluţiei de 185 ml/h.

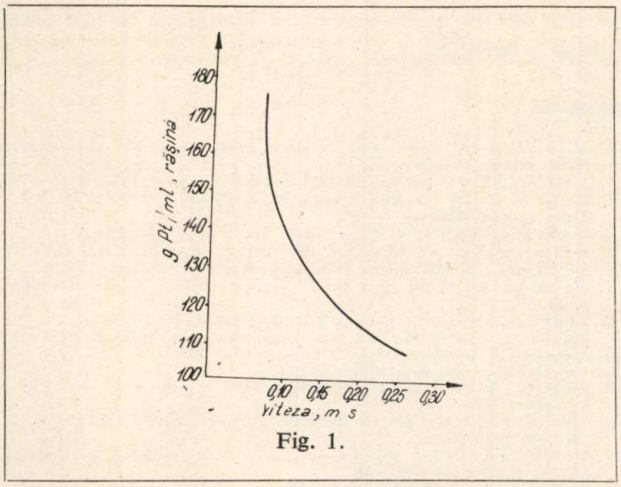


Fig. 1.

Stabilirea debitului optim de trecere prin coloană

Rezultatele optime obţinîndu-se cu răşina Daction AT-4, s-au urmărit capacităţile de reţinere din soluţia de acid cloroplatinic la diverse debite. Din rezultatele înscrise în figura 1 reiese că scăderea cantităţii de platină reţinută pe anionit este logaritmică la o creştere aritmetică a vitezei de trecere. În lucrările ulterioare s-a operat cu viteza de 0,10 m/s, coloana avînd 4 ml de Daction AT-4.

Urmărirea efectului de purificare a răşinii

Pentru a stabili efectul de purificare la reţinerea pe anionit a acidului cloroplatinic, soluţia cloroplatinică s-a impurificat cu: $FeCl_3$, $NiCl_2$, $MoCl_5$,$CoCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl_2$; cantitatea fiecărei impurităţi Me:Pt era 2:1. În condiţiile prezenţei simultane a acestor impurităţi, capacitatea de schimb a răşinii scade cu 50%. În efluent se regăsesc în totalitate cantităţile de impurităţi introduse în influent. Aceasta asigură un bun efect de purificare la trecerea prin coloana cu anionitul Daction AT-4.

În cazul impurificării cu $AlCl_3$, capacitatea de schimb la diferite răşini variază mult în funcţie de concentraţia impurităţii în influent.

Tabela 2

VARIAŢIA CAPACITĂŢII DE SCHIMB A RĂŞINILOR ÎN CAZUL IMPURIFICĂRII $H_2[PtCl_6]$ CU $AlCl_3$

Răşina	Concentraţia Al, g/l	Capacitatea de schimb volumetrică, mechiv., g/cm³
Daction AT-4	0	0,8
Daction AT-4	0,100	0,135
Daction AT-4	0,226	0,062
Daction AT-4	0,406	0,034
Vionit AT-1	0	0,044
Vionit AT-1	0,406	0,021
Daction A-8	0	0,024
Daction A-8	0,406	0,012

Deşi la răşina Daction AT-4 se constată cea mai mare scădere a capacităţii de schimb, aceasta se menţine la valori superioare faţă de alte răşini. La acestea din urmă, scăderea de 50% a capacităţii de schimb le face dezavantajoase faţă de răşina Daction AT-4.

În cazul impurificării simultane cu $AlCl_3$ şi $FeCl_3$ (0,4 g Al/l şi 0,2 g Fe/l), se constată la această răşină o scădere a capacităţii de schimb la 0,031 mechiv. g/cm³. Din aceste date rezultă evident că prezenţa $AlCl_3$ scade mult capacitatea răşinilor studiate, deşi efectul de purificare al platinei pe această cale este bun.

Verificarea purificării pe cationit

S-a folosit aceeaşi soluţie impurificată cu $FeCl_3$, $NiCl_2$ etc., trecînd-o peste cationitul puternic acid Daction CS-6P. Capacitatea de schimb este scăzută în acest caz, 0,028 mechiv. g/cm³, cel mai important factor fiind însă scăderea conţinutului de Pt de la 0,229 g Pt/l în influent la 0,0973 g Pt/l în efluent. În apele de eluare se regăseşte în totalitate platina reţinută pe coloană. Aceste rezultate infirmă unele date din literatură [10, 17], care recomandă purificarea soluţiilor de acid cloroplatinic pe cationiţi. Chiar dacă folosirea cationiţilor asigură o purificare satisfăcătoare, pierderile de metal preţios sînt determinante pentru a renunţa la folosirea lor.

Stabilirea condiţiilor de recuperare de pe răşină

Cunoscută fiind utilizarea acidului azotic pentru eluarea platinei fixată pe anionit [6] s-a urmărit acest proces în cazul răşinii Daction AT-4. S-a stabilit că eluarea cu acid azotic 10 g/l este completă după folosirea unui volum de eluant de 40:1 faţă de volumul răşinii din coloană. Aceasta duce la soluţii finale de platină foarte dificil de prelucrat tehnologic.

S-a urmărit recuperarea platinei prin arderea răşinii pe care a fost reţinută. Metoda este recomandată de literatură [5, 18—20]. Pierderi de platină au fost evitate în acest caz, dar produsul conţinea aceleaşi impurităţi ca şi cenuşa răşinii. De reţinut că o puritate apropiată se obţine şi în cazul eluării cu acid azotic, aşa cum rezultă din datele tabelei 3.

Tabela 3

ANALIZA SPECTRALĂ DE EMISIE A UNOR PRODUSE DE LA REŢINEREA Pt PE ANIONIT DACTION AT-4

Produsul	Cenuşă răşină	Platină pe răşină	Reziduu uscat din eluat
Pt	—	element bază	p — zeci p
Al	element bază	10^{-1}	10^{-1} — p
Si	element bază	10^{-1}	10^{-1} — 10^{-2}
Fe	p	10^{-1} — p	10^{-1}
Na	—	—	—
Cu	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2} — 10^{-3}
Mg	p	10^{-1} — p	10^{-1} — p
Mn	10^{-1} — 1	10^{-2}	10^{-2}
Zn	p	10^{-1} — 1	10^{-1}
Cr	10^{-1}	10^{-2}	10^{-2} — 10^{-3}
Ni	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}
Co	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Mo	10^{-1} — 10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Pb	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Ca	p	10^{-2}	10^{-2}
Ba	10^{-1} — 10^{-2}	10^{-2} — 10^{-3}	10^{-3}

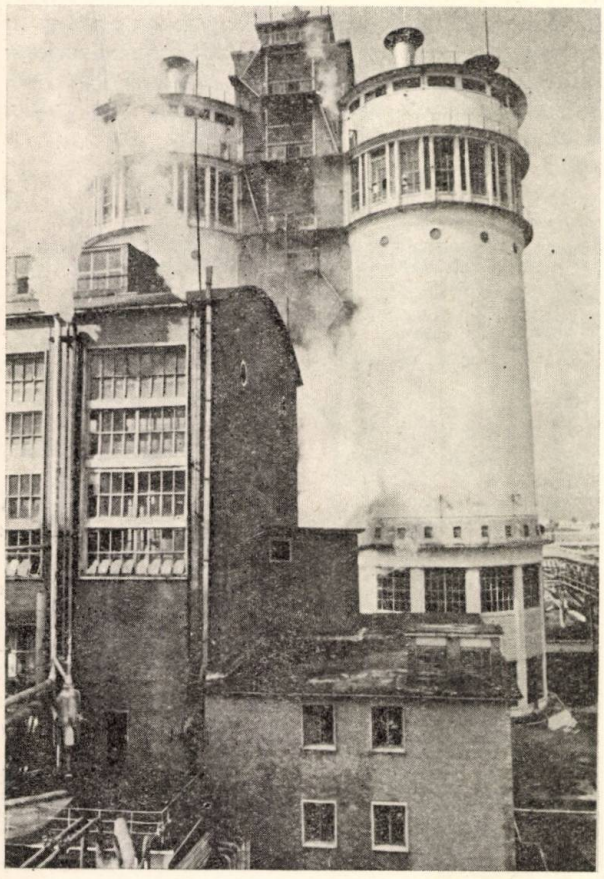
În concluzie, reținerea platinei din soluții se poate face bine cu anioniți puternic bazici indigeni, a căror capacitate de schimb scade în prezența sărurilor solubile. La calcinarea rășinii sau eluarea cu acid azotic se obține un produs impurificat numai cu impurități rezultate din rășină. Reducerea conținutului acestora în rășinile schimbătoare duce la produse de puritate avansată.

Ca urmare, apare justificată folosirea anioniților pentru reținerea platinei din soluții, avînd în vedere că efluentul este în acest caz lipsit de metalul prețios. Prezența altor metale influențează asupra capacității rășinii, dar nu și asupra gradului de puritate al platinei reținute în coloană. Constituenții anionitului dictează însă direct puritatea metalului nobil recuperat pe această cale.

Folosirea metodelor uzuale de precipitare sub formă de complecși insolubili ai platinei — de exemplu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ — nu asigură recuperarea totală a metalului prețios. Soluțiile-mamă tehnologice mai conțin pînă la 10 g/m³ de metal prețios. Prin trecerea acestor soluții peste anionit se realizează recuperarea totală a platinei.

Bibliografie

1. Minns, R. E. Limitations Detection Spectrochem. În: Anal. Papers Conf. 1964,p. 45–49.
2. Yoshio, Iida ș.a. În: Bunseki Ragaku, **13**, nr. 1, 1964, p. 68–70.
3. Kolthoff, M. I. ș.a. Treatise on Analytical Chemistry, **8**, N.Y., 1963, p. 424–426.
4. Busch, D. D. ș.a. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 884–886.
5. Berman, S. S. ș.a. În: Can. J. of Chemistry, **36**, 1958, p. 835–844.
6. Sabău, C. Schimbul ionic. Ed. Acad. R.S.R., 1967, p. 217–218.
7. Grimberg, A. A. ș.a. În: J. Neorgan. Him., **11**, nr. 1, 1966, p. 39–42.
8. Stevenson, C. P. ș.a. Pat. S.U.A., 2714555, 2 aug. 1955.
9. Butler, K. Ch. În: Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, april., p. 711–715.
10. Appel, R. H. Pat. S.U.A., 2726141, 6 dec. 1955.
11. Faris, P. J. În: Anal. Chem., **32**, 1960, p. 762–766.
12. Popov, A. N. ș.a. În: Izv. Sibirsk., Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., **3**, 1965, p. 141–144.
13. Vasilev, K. ș.a. În: Godis. Him. Tekhnol. Inst., Sofia, **11**, nr. 2, 1964, p. 199–205.
14. Mekhandzhiev, M. ș.a. În: Godis. Him. Tekhnol. Inst., Sofia, **11**, nr. 2, 1964, p. 179–186.
15. Vasilev, K. ș.a. În: Rudodobin Met., Sofia, **20**, nr. 4, 1965, p. 33–34.
16. Kazantsev, E. I. ș.a. În: Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Tsvetn. Met., **9**, nr. 1, 1966, p. 59–61.
17. Blume, H. ș.a. În: Chem. Tech. **16**, nr. 7, 1964, p. 392–396.
18. Sussman, S. ș.a. În: Ind. Eng. Chem., **37**, 1945, iul., p. 618.
19. Cluett, M. L. ș.a. În: Analyst., **80**, 1955, p. 204–209.
20. Ionescu, T. Schimbători de ioni. Ed. a II-a, Ed. tehnică, 1964, p. 270.



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE AZOTOASE PIATRA-NEAMȚ. TURNURI DE GRANULARE.

Anişoara Mănciulescu

ELEMENTE DE TEHNICĂ NOUĂ ÎN TEHNOLOGIA FABRICĂRII UREEI

DEZVOLTAREA PRODUCŢIEI DE UREE PE PLAN MONDIAL

În ultimii ani, problema principală care a atras atenţia în industria mondială a azotului a fost creşterea producţiei de uree şi diversificarea utilizării ei, precum şi influenţa crescîndă asupra structurii propriu-zise a industriei.

Faţă de începuturile producţiei industriale, (înainte de 1950), ureea ca îngrăşămînt cu azot reprezintă în prezent 15% din producţia mondială de azot sub toate formele, respectiv circa 3,5 mil. t azot, comparativ cu numai 4% cu zece ani mai înainte.

În prezent, capacitatea instalaţiilor de uree în funcţiune pe glob este de circa 12 mil. t/an; pe baza instalaţiilor în construcţie, se prevede o depăşire de 30 mil. t/an la sfîrşitul decadei actuale.

Creşterea importanţei ureei se datoreşte în primul rînd competitivităţii ei ca îngrăşămînt agricol în raport cu celelalte îngrăşăminte, precum şi celorlalte utilizări ale acesteia în diferite domenii (materiale plastice, răşini, hrană pentru animale, produse intermediare).

În ultima perioadă, o dată cu intrarea în funcţiune a unităţilor de producţie de uree cu capacităţi mari, industria ureei a intrat într-o nouă fază de dezvoltare. Creşterea capacităţii liniilor de fabricaţie a ureei a fost posibilă, pe de o parte, datorită îmbunătăţirilor importante aduse în propria ei tehnologie, iar pe de altă parte, creşterii capacităţii liniilor de amoniac, simultan cu perfecţionările aduse în tehnologia amoniacului. Astfel, instalaţiile de amoniac moderne pot furniza bioxid de carbon în cantităţi suficiente pentru fabricarea pe scară largă a ureei (bioxidul de carbon condiţionînd raportul între capacităţile instalaţiilor de amoniac şi uree), la un preţ al amoniacului din ce în ce mai moderat.

În prezent, capacităţile liniilor de fabricare a amoniacului ating 600—1 500 t/zi, iar liniile de fabricaţie a ureei 400—800 t/zi. Firmele STAMICARBON şi TOYO-KOATSU au proiecte pregătite pentru linii de 900—1 000 t/zi, iar firma CHIMICO de 1 500—2 000 t/zi.

CONSIDERAŢUNI PRIVIND FABRICAREA UREEI PRIN PROCEDEELE CONVENŢIONALIE (CLASICE)

Ureea este sintetizată prin reacţia dintre amoniac şi bioxid de carbon la o presiune ridicată (130—350 atm) şi la o temperatură înaltă (170—200°C). Consideraţiunile teoretice privind condiţiile optime de prelucrare a ureei au fost prezentate într-o lucrare anterioară [17].

Raportul stoechiometric amoniac: bioxid de carbon este 2: 1; se utilizează însă un exces de amoniac pentru a îmbunătăţi randamentul de formare a ureei, realizîndu-se astfel o mărire a conversiei de la 40—50% la 65—80%.

Excesul de bioxid de carbon nu are un efect important asupra conversiei. Deoarece prezenţa apei în sistem micşorează în mod sensibil conversia carbamatului de amoniu în uree, concentraţia apei în reactor trebuie menţinută la o valoare cît mai redusă, pentru a facilita descompunerea carbamatului de amoniu în uree.

Creşterea presiunii determină o creştere proporţională a gradului de conversie a carbamatului de amoniu în uree; temperatura determină de asemenea o mărire a conversiei pînă la o valoare a temperaturii la care presiunea de disociaţie a carbamatului de amoniu este egală cu presiunea de regim din reactor.

Argumente tehnice şi economice (costuri mari de investiţii şi operare, coroziune intensă) impun ca reacţia să nu fie dusă însă în condiţii-limită [16, 17]; sinteza ureei se realizează la presiuni de 200—350 atm, temperaturi de 180—200°C, exces de amoniac 100—200%.

Datorită excesului de amoniac, întreaga cantitate de bioxid de carbon este fixată sub formă de carbamat de amoniu, în condiţiile de lucru din reactor: descompunerea carbamatului de amoniu în uree şi apă este limitată de condiţiile de echilibru, gradul de conversie atingînd 75—80% în procesele cu ciclu deschis şi 50—65% în procesele cu recirculaţie.

Prin faptul că se utilizează un exces de amoniac şi gradul de conversie a bioxidului de carbon în uree este de 50—80%, din procesul de sinteză rezultă amoniac şi bioxid de carbon care nu s-au transformat în uree şi care urmează să se recupereze şi să se recircule în sistemul de sinteză.

Operaţiile de recuperare şi recirculare a produselor netransformate au constituit una dintre preocupările importante ale cercetătorilor şi fabricanţilor în efortul de îmbunătăţire a procesului; o producţie economică a ureei nu poate fi concepută fără utilizarea unei metode eficiente de recuperare a amoniacului şi bioxidului de carbon. Dificultăţile ce apar sînt datorate solidificării carbamatului de amoniu şi corosivităţii intense produse de amestecul de amoniac, bioxid de carbon şi vapori de apă.

I. C. Farbenindustrie a încercat să descompună carbamatul prin încălzire şi apoi să recircule gazele rezultate, amoniacul şi bioxidul de carbon prin

compresie. Compresoarele au funcționat la temperatură ridicată, pentru a se evita formarea carbamatului de amoniu, dar rezultatele obținute au fost nesatisfăcătoare, pentru că produsul solid (carbamatul) s-a format totuși în compresor.

O altă categorie de procedee (CHEMICO INVENTA) au rezolvat problema carbamatului de amoniu prin descompunerea lui în amoniac și bioxid de carbon, care se separă prin absorbție selectivă și se recirculă independent.

În ideea de a se înlătura introducerea apei în reactor, recircularea carbamatului de amoniu a fost realizată sub forma unei suspensii ulei — carbamat de amoniu (procedeul Péchiney).

Tendința tuturor procedeelor în perioada 1955—1965 a fost însă, recircularea produselor netransformate sub formă de soluție apoasă de carbamat de amoniu, printr-un sistem cu mai multe trepte, lucrînd la presiuni diferite, de la 45 kgf/cm^2 la presiunea atmosferică.

Această metodă s-a dovedit superioară celorlalte sisteme de recirculație, asigurînd condiții sigure de exploatare și indici tehnico-economici buni.

Recuperarea căldurii de condensare a carbamatului de amoniu a constituit un factor determinant în îmbunătățirea performanțelor procedeului de recuperare și de recirculare a amoniacului și bioxidului de carbon sub formă de soluție apoasă de carbamat de amoniu, aplicat în prezent în diferite variante de aproape toate firmele producătoare, ca: STAMICARBON, TOYO-KOATSU, MONTECATINI, CHEMICO etc.

În practica anterioară anului 1960, descompunerea carbamatului de amoniu (netransformat în uree) se făcea prin încălzire indirectă cu abur atît în treapta I, cît și în treapta a II-a. Căldura de condensare a amestecului gazos rezultată în treptele de descompunere era eliminată prin răcire cu apă. Costurile aburului și apei de răcire sînt factori cu pondere ridicată în costul ureei, astfel încît recuperarea cît mai avansată a căldurii de condensare a carbamatului de amoniu prezintă un deosebit interes economic.

Schemele de recuperare a căldurii de condensare diferă de la procedeu la procedeu, bazîndu-se în principiu pe următoarele două sisteme:

— utilizarea căldurii de condensare din treapta I pentru descompunerea din treapta a II-a (procedeele CHEMICO, MONTECATINI);

— utilizarea căldurii de condensare din treapta I în procesul de evaporare (procedeele STAMICARBON, TOYO-KOATSU).

Aceste procedee îmbunătățite, pe care se bazează majoritatea instalațiilor de uree în funcțiune din lume și pe baza cărora se construiesc încă în continuare instalații de uree, au intrat în competiție, începînd încă din anul 1965, cu noi procedee, care își propun — pe lîngă realizarea unor indici tehnico-economici superiori—să elimine din circuitul tehnologic echipamentul care a dat cele mai mari dificultăți în funcționare, datorită coroziunii și eroziunii intense — pompele de presiune înaltă de carbamat de amoniu.

În noua situație creată, procedeele anterioare, au devenit, după denumirea pe care le-au dat-o diverși fabricanți „clasice sau convenționale", lăsînd noilor procedee denumirea de „moderne".

Deși toate procedeele clasice au introdus recircularea sub formă de soluții apoase de carbamat de amoniu și recuperarea căldurii de condensare, schemele prezentate sînt diferite și nu permit o descriere generalizată a procesului tehnologic [16].

Se disting următoarele aspecte comune ale procedeelor convenționale:

— recuperarea cît mai completă a reactanților netransformați în uree, amoniac și bioxid de carbon; recircularea acestor produse în reactorul de sinteză sub formă de soluție de carbamat de amoniu;

— recuperarea căldurii de condensare a produselor rezultate din descompunererea carbamatului de amoniu prin utilizarea acestei călduri în procesul de descompunere sau de concentrare a soluției de uree, reducîndu-se în mod sensibil consumul de abur;

— prelucrarea soluției de uree în scopul concentrării la temperaturi cît mai scăzute în aparate, cu timp de retenție foarte mic, pentru a se reduce la minimum formarea biuretului;

— micșorarea coroziunii în reactorul de sinteză prin introducerea unei cantități foarte mici de aer sau de oxigen în debitul de alimentare a bioxidului de carbon.

CONSIDERAȚIUNI PRIVIND FABRRICAREA UREEI PRIN PROCEDEELE NOI

Noile procedee dezvoltate, bazate pe concepții tehnologice diferite, sînt procedeele tip STRIPPING, din care fac parte: procedeul STRIPPING STAMICARBON și procedeul STRIPPING SNAM PROGETTI, procedeul THERMO CHEMICO, procedeul Integrat TOYO-KOATSU.

Procedeul STRIPPING

Procedeele STRIPPING și-au propus să realizeze descompunerea carbamatului de amoniu netransformat în uree la o presiune ridicată, eventual la presiunea din coloana de sinteză. În acest mod, carbamatul de amoniu ar putea fi returnat direct în reactor, fără intermediul pompelor de carbamat de amoniu. Pentru descompunerea carbamatului de amoniu la presiunea din coloana de sinteză, este necesar ca aceasta să se efectueze la temperaturi mai ridicate decît temperatura normală de reacție, sau să se reducă printr-un mijloc oarecare presiunea de disociație a carbamatului de amoniu. Presiunea parțială a carbamatului disociat poate fi micșorată prin adăugarea unor cantități de bioxid de carbon sau de amoniac, sau chiar de gaz inert. Astfel, au fost concepute schemele procedeelor STRIPPING. Primele încercări au fost efectuate de STAMICARBON cu gaz inert, respectiv cu azot. Ulterior, s-a ridicat problema înlocuirii gazului inert cu amoniac sau bioxid de carbon.

Presiunea de disociație a carbamatului de amoniu lichid în echilibru eterogen este în funcție de temperatură și compoziția fazei de vapori, conform ecuației:

$$P = \frac{0{,}53}{\sqrt[3]{x^2_{NH_3} \cdot X_{CO_2}}} \cdot P_s, \qquad (1)$$

în care:

P este presiunea de disociație;

P_s — presiunea de disociație cu NH_3: $CO_2 = 2:1$ în fază de vapori, în funcție numai de temperatură;

x_{NH_3} — fracția molară a amoniacului în fază de vapori;

X_{CO_2} — fracția molară a bioxidului de carbon în fază de vapori.

Din relația (1), pentru o temperatură dată, se obține:

$$Lim_p = \infty$$
$$x_{NH_3} \to 1.$$

Rezultă deci că carbamatul de amoniu — în prezența unei faze de vapori constituite din amoniac pur sau bioxid pur, poate fi disociat la orice presiune.

Datorită solubilității mari a amoniacului în soluție, firma STAMICARBON a renunțat la utilizarea amoniacului, optînd pentru utilizarea bioxidului de carbon.

Cercetările au fost efectuate de STAMICARBON într-o instalație-pilot de 20 t/zi.

În procedeul STRIPPING STAMICARBON (fig. 1), sinteza ureei se realizează la o presiune de 125—140 atm și la o temperatură de circa 180—190°C.

Produsul rezultat în coloana de sinteză nu este destins ca în vechiul procedeu, ci este introdus într-un aparat denumit „stripper", în care se introduce sub presiunea de circa 140 atm bioxidul de carbon proaspăt în contracurent cu complexul de reacție rezultat din coloana de sinteză.

Stripperul este un schimbător de căldură tubular, încălzit indirect cu abur de $p = 25$ ata și prevăzut la partea superioară cu un dispozitiv de repartiție a complexului de reacție, iar la partea inferioară cu un dispozitiv de repartiție a bioxidului de carbon.

În stripper, carbamatul de amoniu netransformat în uree se descompune aproape total în elementele componente, amoniac și bioxid de carbon, complexul de reacție separîndu-se astfel în două faze: o fază gazoasă și o fază lichidă.

Faza lichidă este constituită dintr-o soluție de uree cu o concentrație de circa 80—90% și cu un conținut redus de amoniac și bioxid de carbon. Conținutul de biuret al acestei soluții este egal cu conținutul de biuret din soluția de uree, după treapta I de recirculație din procedeul clasic.

Faza gazoasă rezultată la partea superioară a stripperului, constituită din amoniac și bioxid de carbon din descompunerea carbamatului de amoniu, din bioxid de carbon proaspăt și vapori de apă (formați conform tensiunii parțiale a vaporilor deasupra soluției la temperatura de regim), intră la partea inferioară a coloanei de sinteză; în partea inferioară a coloanei de sinteză se introduce de asemenea și amoniacul proaspăt.

Amoniacul și bioxidul de carbon reacționează, cu formarea carbamatului de amoniu, care se descompune — conform condițiilor de echilibru — în uree și apă. Reactanții circulă de jos în sus în coloana de sinteză, reîntorcîndu-se la partea inferioară printr-un tub central. Gazele rezultate la partea superioară a coloanei de sinteză sînt condensate într-un condensator de carbamat de amoniu, căldura de condensare fiind recuperată prin generarea de abur de presiune joasă ($p = 3$ at). Soluția de carbamat de amoniu formată în condensator este condusă în coloana de sinteză prin curgere liberă, fără pompare, desființîndu-se astfel pompa de carbamat de amoniu. Pentru realizarea curgerii libere, condensatorul de carbamat de amoniu este situat la o înălțime corespunzătoare.

Soluția de uree din stripper cu un conținut redus de amoniac și bioxid de carbon este trimisă pentru descompunerea carbamatului de amoniu în treapta a II-a de recirculație, conform procedeului clasic, și apoi prelucrată sau prin concentrare în două trepte pentru obținerea unui produs cu un conținut maxim de biuret de 0,9% greutate sau prin cristalizare, iar cristalele rezultate sînt retopite și transformate în granule, obținîndu-se un produs cu un conținut scăzut de biuret, maximum 0,3% greutate.

Treapta a II-a de recirculație poate fi realizată atît pentru varianta cu recirculație parțială, cît și pentru varianta cu recirculație totală.

Condițiile de lucru și consumurile de utilități pentru cele două procedee se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

Denumirea	Procedeul convențional	Procedeul Stripping
Presiunea de sinteză, ats	200	125—140
Temperatura de sinteză, °C	180—200	180—190
Raport NH_3: CO_2	4:1	2,8:1
Conversia, %	67	60
Conținutul de biuret în produsul finit, % greutate	0,9 (0,3)	0,9 (0,3)
Fluctuația, capacității, %	60—100	65—100
Consum de abur, t/t	1,7 (p=13 ata)	1,1 (p=25 ata)
Consum de energie electrică, kWh/t	160	140
Consum de apă de răcire m^3/t	140	90
Producția de vapori (4 ata), t/t	—	0,6

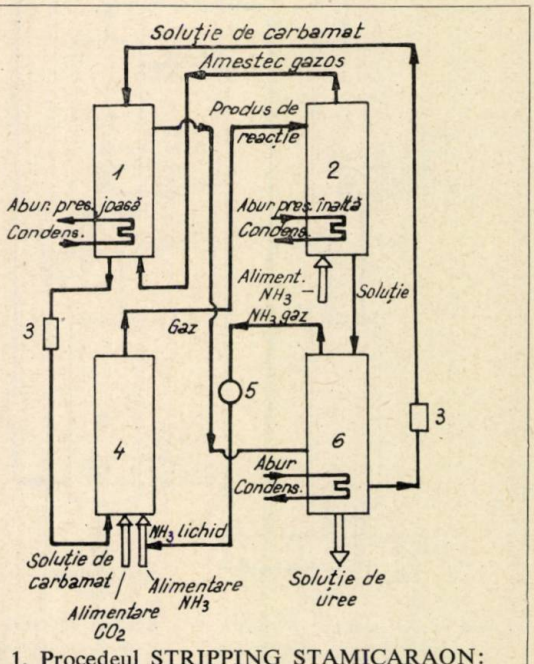


Fig. 1, Procedeul STRIPPING STAMICARAON:
1 — Condesator; *2* — stripper; *3* — reactor; *4* — aparat de descompunere de presiune joasă; *5* — pompă.

Pe lîngă avantajele pe care le prezintă reducerea consumurilor specifice de vapori de apă, energie electrică și apă de răcire, ca și producerea unei cantități importante de vapori de apă de joasă presiune, procedeul stripping mai prezintă următoarele avantaje:

— eliminarea problemelor pe care le ridică pompele de carbamat de amoniu de înaltă presiune datorită faptului că soluția de carbamat de amoniu recirculată în treapta a II-a este mult mai diluată și cu o presiune mai redusă decît în procedeul convențional;

— eliminarea condensatoarelor de amoniac, ca și a problemelor de coroziune privind aceste aparate;

— presiunea de sinteză de 140 ats în loc de 200 ats;

— cost redus al clădirilor.

Prima instalație industrială bazată pe procedeul STRIPPING, SRAMICARBON a fost construită la Salzgitter, în R.F. a Germaniei, cu o capacitate de 180 t/zi, instalație care a intrat în funcțiune în cursul anului 1967; din literatura de specialitate [15] rezultă că performanțele realizate în această instalație sînt satisfăcătoare. În prezent sînt în construcție circa 10 instalații de acest tip, cu capacități care variază între 200 și 1100 t/zi și care urmează să intre în funcțiune în anii 1968—1969.

Procedeul STRIPPING SNAM PROGETTI realizează descompunerea carbamatului de amoniu prin „stripare" în atmosferă de amoniac, spre deosebire de procedeul STAMICARBON, care se bazează pe descompunerea carbamatului de amoniu prin stripare în atmosferă de bioxid de carbon.

Carbamatul conținut în produsul din reactor este descompus și separat din soluția de uree într-un aparat de descompunere de o construcție specială, în care un curent de amoniac pur permite descompunerea carbamatului de amoniu la o presiune mai ridicată decît în procedeele obișnuite, respectiv mai

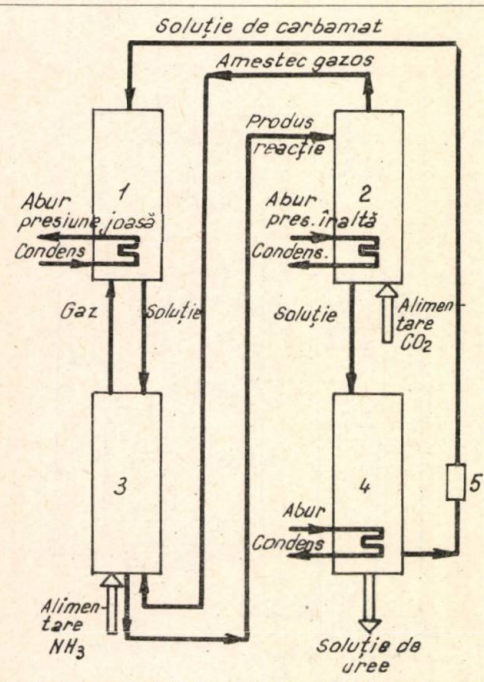


Fig. 2. Procedeul STRIPPING SNAM-PROGETTI:
1 — condensator de presiune înaltă; *2* — aparat de descompunere de presiune înaltă; *3* — pompă; *4* — reactor; *5* — condens NH_3; *6* — aparat de descompunere de presiune joasă.

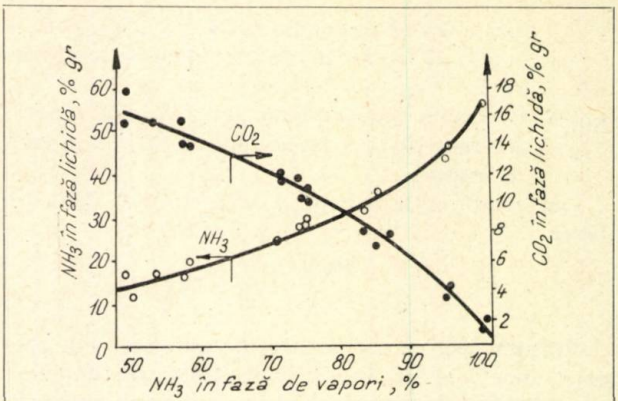


Fig. 3. Concentrația CO_2 și NH_3 în %gr. în fază lichidă în funcție de concentrația NH_3 în fază de vapori.

înaltă de 80 kgf/cm² și pînă la presiunea de reacție (fig. 2); temperatura de operare variază între 160 și 200°C. Aparatul de descompunere de presiune înaltă este încălzit cu abur; dacă se admite o diferență de temperatură de 25°C între aburul care condensează și carbamatul care se descompune, presiunea aburului pentru descompunere la 160°C ar fi de 22,5 atm.

Conținutul rezidual de carbamat în soluție de uree care iese din aparatul de descompunere este neglijabil (mai redus de 2%); aceasta se datorește conținutului ridicat de amoniac în fază de vapori, care influențează intens descompunerea carbamatului de amoniu. Conținutul în amoniac al fazei lichide este de circa 47%.

Din figura 3, în care sînt reprezentate datele de echilibru, se poate vedea că conținutul rezidual de bioxid de carbon în fază lichidă este redus la 0,7% greutate la un conținut de fază pură de amoniac. O îmbunătățire importantă a procesului revendicată de SNAM PROGETTI [3] constă în tipul constructiv al aparatului de descompunere a carbamatului de amoniu; presiunea înaltă a fazei de vapori permite ca operațiile de absorbție — condensare să se realizeze la o temperatură ridicată (150—180°C).

Soluția de amoniac-carbamat de amoniu-apă obținută în absorber are un conținut scăzut de apă, avantaj foarte important pentru conversia în reactor.

Datorită nivelului termic ridicat din absorberul de carbamat, întreaga cantitate de căldură dezvoltată poate fi recuperată sub formă de abur cu o presiune minimă de 4—5 atm.

Conținutul rezidual de amoniac în soluția de uree care rezultă din aparatul de descompunere a carbamatului de amoniu poate fi ușor controlat prin temperatura soluției de uree.

După cum s-a arătat, aparatul de descompunere a carbamatului de amoniu lucrează la o temperatură relativ înaltă (160—200°C), pentru a obține descompunerea completă a carbamatului de amoniu și a reduce conținutul rezidual de amoniac.

În noul procedeu SNAM, temperatura nu mai este un factor critic pentru descompunerea ureei cu formarea biuretului datorită prezenței unui exces mare de amoniac; prezența amoniacului și presiunea înaltă favorizează descompunerea biuretului care iese din reactorul de sinteză. Datorită excesului mare de amoniac, coroziunea în instalație este mult diminuată.

În acest mod, în noul procedeu se obține un produs foarte pur. Un alt avantaj al acestui proces este presiunea înaltă (80—160 kgf/cm²), la care soluția de carbamat poate fi reciclată în reactor. Presiunea din reactor și poziția aparatului de descompunere pot fi astfel reglate încît să permită o egalizare de presiuni, avînd ca rezultat eliminarea pompelor de recirculație de carbamat de amoniu.

În cazul în care presiunea din reactor se menține la valorile clasice (180—250 kgf/cm²), reciclarea carbamatului de amoniu în coloana de sinteză se poate realiza cu pompe cu o înălțime manometrică, care să corespundă unei diferențe de presiune de maximum 100 kgf/cm². În acest caz, o pompă centrifugală poate substitui o mașină cu mișcări alternative, utilizată în mod normal în acest scop, cu o economie însemnată în investiții și întreținere.

Soluția de uree obținută este trecută într-un sistem de descompunere și de recuperare a amoniacului. Presiunea de operare se situează în jurul valorii de 15 atm pentru amoniacul recirculat, pentru a permite condensarea cu apă de răcire.

Avantajele importante ale procedeului, comunicate de firma SNAM PROGETTI, pot fi rezumate astfel:

— consumul de abur este redus la 0,9 t/t (de uree granulată), celelalte consumuri fiind comparabile cu consumurile pentru procedeele menționate;

— costuri de investiții și de operare mult mai reduse;

— eliminarea sau reducerea operației de pompare a soluției de carbamat;

— conținutul minim de biuret în produs datorită excesului de amoniac. Pentru uree îngrășământ agricol se prevede un conținut de biuret de 0,5%.

Din literatura de specialitate [3] rezultă că instalațiile-pilot SNAM PROGETTI au dat rezultate încurajatoare și că firma este în curs de realizare a unei unități de 330 000 t/an, într-o singură linie de fabricație.

Procedeul THERMO

Firma CHEMICO a patentat un nou procedeu, numit THERMO UREA PROCESS, care se bazează pe descompunerea carbamatului de amoniu prin destindere în mai multe trepte de presiune (ca și în cazul procedeelor convenționale) și comprimarea gazelor rezultate la diferite niveluri de presiune, la presiunea din coloana de sinteză într-un compresor centrifugal.

Schema simplificată a procedeului THERMO UREA PROCESS este prezentată în figura 4.

Reactorul este alimentat cu amoniac și soluție de carbamat de amoniu. Este utilizat un exces de amoniac, pentru a mări conversia carbamatului de amoniu în uree. Reactorul de sinteză este operat la presiunea de 130—180 atm și la temperatura de 175—190°C. Complexul de reacție rezultat în coloana de sinteză este destins într-o serie de aparate de descompunere, care lucrează la presiuni cuprinse între presiunea din coloana de sinteză și presiunea atmosferică. Amestecurile gazoase constituite din amoniac, bioxid de carbon și vapori de apă produse de aparatele de descompunere împreună cu bioxidul de carbon proaspăt sînt aspirate în diferitele trepte de presiune ale compresorului centrifugal.

Amestecul gazos care rezultă din ultima treaptă de compresie conține atît bioxidul de carbon proaspăt,

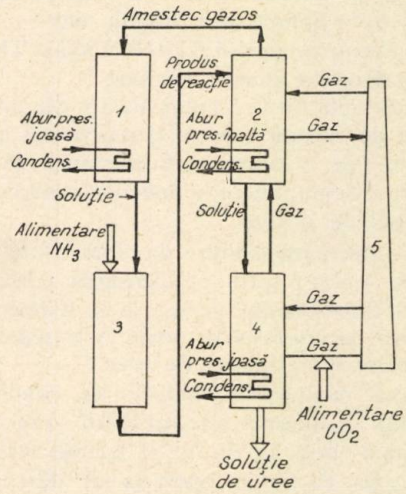


Fig. 4. Procedeul TERMO-CHEMICO:

1 — condensator; *2* — aparat de descompunere de presiune înaltă; *3* — reactor; *4* — aparat de descompunere presiune joasă; *5* — compresor centrifugal de amestec gazos.

cît și bioxidul de carbon recirculat, ca și amoniacul recuperat și vaporii de apă. O parte din căldura sensibilă a gazelor este utilizată în fazele de descompunere, iar restul, împreună cu căldura de condensare — pentru producere de abur într-un condensator, în care amestecul gazos se răcește și se condensează. Soluția de carbamat de amoniu formată în condensator curge în reactorul de sinteză.

Reciclarea gazelor fierbinți nu constituie un procedeu nou; încercările anterioare au căzut însă, pentru că procesul era bazat pe o compresie politropică la temperaturi moderate. Este foarte dificil să se lucreze în intervalul de temperaturi cuprins între nivelul maxim permis de compresoarele cu mișcări alternative și nivelul minim necesar pentru a preveni condensarea carbamatului de amoniu în compresor.

Diferența foarte redusă între aceste două niveluri de temperatură a făcut impracticabilă compresia politropică pentru gazele fierbinți în compresoarele cu mișcări alternative.

După ipotezele de calcul ale firmei CHIMICO, compresia practic adiabatică, realizabilă în compresoarele centrifugale, ar permite realizarea procesului.

Lucrul mecanic mai mare consumat în compresia adiabatică în raport cu compresia politropică este recuperat sub formă de energie termică la un nivel de temperatură ridicat.

Noul procedeu nu poate fi realizat decît în instalații de capacități mari, pentru a satisface debitele de bioxid de carbon necesare compresoarelor centrifugale, respectiv în unități de uree de minimum 1 500 t/zi. O instalație de uree de aceste dimensiuni nu a fost încă construită; încercările într-o instalație-pilot sînt excluse din cauza factorului „mărime".

Pe baza unui studiu preliminar comparativ între procedeul convențional și procedeul THERMO [1], CHEMICO comunică următoarele avantaje ale ultimului procedeu:

— reducerea sensibilă a consumurilor de abur și de apă de răcire;

— investiții mai reduse prin eliminarea condensatoarelor de amoniac, pompelor de presiune înaltă

de carbamat de amoniu și a o serie de schimbătoare de căldură și de pompe centrifugale etc.

Din analiza procedeelor STRIPPING și THERMO rezultă următoarele puncte similare:

1. Se recirculă un procentaj maxim din amoniacul și bioxidul de carbon care n-au reacționat la o diferență minimă de presiune între presiunea de regim a operației de descompunere la presiune înaltă și presiunea operației de sinteză.

2. Se recuperează căldura de condensare a carbamatului de amoniu prin condensarea carbamatului de amoniu (amestecului gazos) la o temperatură la care căldura de condensare poate fi transformată în abur utilizabil în instalația de uree.

Problema recuperării căldurii de condensare a carbamatului de amoniu este rezolvată și în procesele convenționale, însă la un nivel termic mai scăzut, prin utilizarea ei fie în operația de descompunere la presiune joasă, fie în operația de concentrare a soluției de uree.

3. Consumul de apă de răcire este mult mai redus datorită faptului că se recuperează căldura de condensare a carbamatului de amoniu prin producere de abur.

4. Se prevede o reducere a costului de investiții prin eliminarea a o serie de echipamente cu pondere ridicată în investiția totală.

Această scurtă analiză a procedeelor STRIPPING și THERMO arată că au fost dezvoltate pe baza acelorași principii tehnice și economice.

Dintre aceste procedee, singurul procedeu verificat la scară industrială este procedeul STRIPPING STAMICARBON [15]. Firma japoneză TOYO-KOATSU a patentat un nou procedeu, denumit procedeul INTEGRAT, rezultînd din combinarea producției de amoniac cu producția de uree.

După informațiile din literatura de specialitate [2, 7], procedeul a fost verificat într-o instalație-pilot în cursul anului 1965, urmînd ca instalațiile industriale să fie realizate în cursul perioadei 1966—1967. În literatură nu au fost publicate date privind verificarea procedeului la nivel industrial.

În procedeul convențional de fabricare a ureei, una din materiile prime — bioxidul de carbon — este extrasă din gazul convertit prin spălare cu o soluție absorbantă, care este recirculată într-un circuit închis. Bioxidul de carbon este apoi desorbit din soluția absorbantă cu un consum mare de energie termică, după care este comprimat pînă la presiunea de sinteză a ureei și introdus în reactorul de sinteză. Amoniacul produs în secția de amoniac este destins pînă la o presiune la care degazarea este posibilă, după care este pompat sub presiune în reactorul de sinteză.

În noul procedeu INTEGRAT (fig. 5), bioxidul de carbon din gazul convertit este absorbit selectiv sub presiune înaltă în soluția de carbamat de amoniu, rezultată în secția de uree, și în amoniacul lichid, rezultat din sinteza amoniacului.

Amestecul rezultat este introdus direct în coloana de sinteză; în timpul procesului de absorbție începe formarea ureei. Amestecul rezultat din reactorul de uree este apoi descompus după tehnica clasică a procedeului TOYO-KOATSU.

Acest nou procedeu este caracterizat de firma TOYO—KOATSU prin următoarele avantaje:

Eliminarea compresiei bioxidului de carbon

În noul procedeu, compresorul de bioxid de carbon a fost eliminat. Compresia bioxidului de carbon de la presiunea atmosferică la presiunea de sinteză a ureei reprezintă fracțiunea cea mai importantă a energiei consumate în unitatea de uree, bazată pe procedeul clasic.

Pompajul simplificat al amontacului

Energia de pompare a amoniacului a fost redusă cu cel puțin 50% în raport cu procedeele convenționale; în noul procedeu, numai amoniacul recirculat este pompat în reactor, în timp ce amoniacul proaspăt — rezultat din sinteza amoniacului — este trimis direct spre reactorul de sinteză.

Eliminarea simplificată a bioxidului de carbon din gazul de sinteză a amoniacului

Extracția bioxidului de carbon din unitatea de amoniac a fost simplificată în mod considerabil pentru că toate schimbătoarele de căldură și coloanele de regenerare utilizate într-o unitate convențională de fabricare a amoniacului sînt eliminate. În plus, absorberele de bioxid de carbon — care funcționează la presiune înaltă — sînt mult mai mici și mai eficace.

Îmbunătățirea bilanțului termic

Prin eliminarea regenerării soluțiilor absorbante de bioxid de carbon, o parte importantă din căldura utilizată în mod normal pentru acest proces în unitatea de amoniac poate să fie utilizată în unitatea de uree, rezultînd reduceri corespunzătoare în consumurile de abur și de apă de răcire.

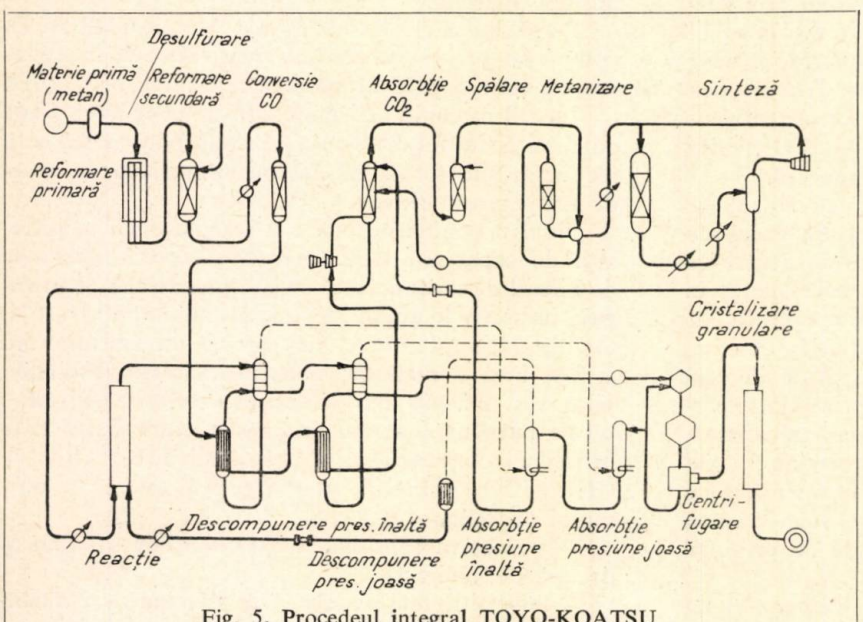


Fig. 5. Procedeul integral TOYO-KOATSU

Eliminarea distilării amoniacului din soluția amoniacală formată prin spălarea gazelor de purjă

Distilarea amoniacului, care este necesară în mod normal în unitățile convenționale de amoniac, nu este indispensabilă pentru că soluția apoasă de amoniac formată prin spălarea gazului de purjă este utilizată în unitățile de uree. Rezultă o simplificare și o economie de abur.

Utilizarea compresoarelor centrifugale

Se admite în general că limita inferioară pentru utilizarea unui sistem centrifugal de compresie într-o instalație de amoniac este de 500 t/zi. În noul procedeu, gazul de sinteză conține în plus circa 20% din volumul total bioxid de carbon, ceea ce permite reducerea limitei inferioare a capacității instalației de amoniac, cu utilizare de compresor centrifugal la 400 t/zi.

După datele indicate de TOYO-KOATSU, valoarea de investiție a unei unități integrate este cu circa 5—10% mai redusă decît pentru două unități separate de amoniac și uree.

Comparația între consumurile specifice de materii prime și utilități pentru o unitate de uree cu recirculație totală pe baza procedeului convențional și procedeului integrat este prezentată în tabela 2.

Tabela 2

	Procedeul	
	convențional	integrat
Amoniac, în t	0,575	0,575
Bioxid de carbon, în t	0,760	0,750
Energie electrică, în kWh	165	93
Vapori, în t	1,30	0,52
Apă de răcire, în m^3	120	100

În această comparație, consumurile indicate se referă numai la fabricația ureei, presupunîndu-se că cheltuielile de producție ale amoniacului sînt aceleași ca și pentru procedeul convențional, avantajele rezultate fiind raportate numai la producția de uree.

Acest mod de prezentare este determinat de faptul că sintezele de amoniac și de uree sînt combinate în noul procedeu și în consecință repartiția consumurilor de utilități între secțiile de uree și de amoniac este arbitrară.

Reducerea costului reactorului de uree

Pentru o aceeași capacitate nominală, dimensiunile reactorului de sinteză pot fi reduse, pentru că — după datele obținute de TOYO-KOATSU — absorberul de bioxid de carbon se comportă parțial ca un reactor.

Cheltuielile de investiții mai puțin ridicate și consumurile specifice de utilități mai scăzute micșorează cu 6—7% prețul de cost al ureei în cazul noului procedeu, comparativ cu procedeul convențional.

Calitatea produsului finit — conform indicațiilor TOYO-KOATSU — este echivalentă cu cea obținută prin procedeul convențional.

Avantajele noului procedeu — după cum sînt prezentate de firma TOYO-KOATSU — sînt remarcabile.

Se apreciază că o serie de dezavantaje care apar din structura procedeului integrat nu sînt evidențiate. Conținutul ridicat de gaze inerte dizolvate în amoniacul lichid la presiune înaltă și care în procedeul integrat nu sînt eliminate determină desigur o micșorare sensibilă a conversiei bioxidului de carbon în uree, ca și majorarea dimensiunilor coloanei de sinteză și a utilajelor din secția de recirculație.

Consumul de energie electrică mai ridicat în secția de amoniac este evident. Bioxidul de carbon, reprezentînd circa 20% din cantitatea totală inițială de gaz de sinteză, este eliminat la presiunea de circa 30 atm în procedeele neintegrate, comparativ cu circa 130—180 atm în procedeele integrate.

De asemenea, interdependența instalațiilor de amoniac și uree poate constitui o dificultate importantă la punerea în funcțiune a celor două instalații, ca și în exploatarea normală.

Instalațiile industriale care ar urma să se construiască în viitorul apropiat vor confirma în ce măsură procedeul integrat este în mod real avantajos.

CONSIDERAȚII PRIVIND LINIILE DE UREE DE CAPACITĂȚI MARI

Economiile realizate în costurile de investiții și de producție prin realizarea liniilor de capacități mari sînt remarcabile și justifică tendința mondială actuală pentru creșterea capacității unităților de uree (fig. 6).

Pentru majoritatea utilajelor din instalațiile de uree nu se limitează capacitatea maximă, existînd posibilitatea să se realizeze capacități mari; pentru anumite trepte de proces sau de operații unitare nu va fi însă întotdeauna posibil să se construiască un singur utilaj de dimensiuni mărite. În aceste cazuri, liniile paralele sau chiar succesive sînt inevitabile (cum ar putea fi, spre exemplu, reactoarele de sinteză, condensatoarele de amoniac etc.).

Capacități mari de linii de fabricație favorizează găsirea unor soluții economice pentru utilajele în mișcare.

Debitul de bioxid de carbon pentru o capacitate de 1 000 t/zi uree este de circa 18 000 m^3N/h. Acest debit începe să se apropie de debitele accesibile compresoarelor centrifugale, în special pentru procedeele cu sinteză la presiune mai scăzută, maximum 150 atm.

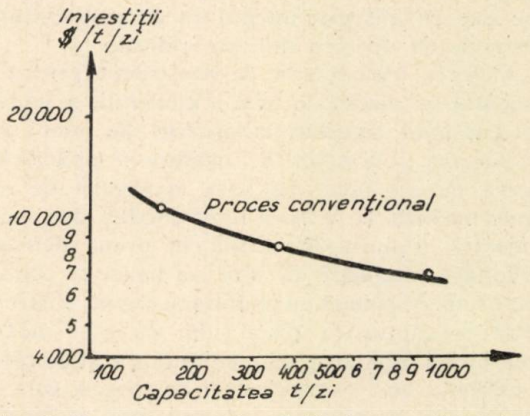


Fig. 6. Costuri pentru instalații de uree (în cadrul bateriei limite).

Pentru viitor se poate intrevedea înlocuirea a două compresoare cu piston cu un singur compresor centrifugal.

Debitul de amoniac lichid de pompat este 100 m^3/h într-o instalație de 1 000 t/zi uree bazată pe procedeul convențional și de circa 50 m^3/h într-o instalație STRIPPING; acest debit de amoniac ar putea permite utilizarea unor pompe centrifugale cu 20—30 de trepte, ca acelea pentru alimentarea cazanelor.

În ceea ce privește pompele de carbamat de amoniu, pentru procedeul convențional soluția cea mai economică constă încă în prevederea a două pompe în funcțiune și a unei rezerve comune, rezervă impusă de natura corosivă a soluțiilor de carbamat de amoniu. Pentru procedeul STRIPPING, soluția de carbamat fiind mai puțin concentrată și deci mai puțin corosivă, s-ar putea recomanda o pompă în funcțiune și o pompă de rezervă. Pentru viitor nu trebuie neglijată ideea utilizării unei pompe de tip centrifugal.

Cele mai dificile probleme rămîn însă cele ridicate de utilajele de presiune înaltă.

Pentru capacități mari, volumul reactorului devine foarte mare, timpul de retenție economic pentru sinteza ureei fiind de 40—50 min. Astfel, pentru 1 000 t/zi, reactorul de sinteză ar avea un diametru de minimum 2 m și o înălțime de cel puțin 30 m.

Dimensiunile mari ale vaselor de presiune impun exigență deosebită în alegerea soluțiilor constructive și ridică probleme de transport și de montaj. În aceste cazuri, studiul unui raport optim diametru: înălțime, în funcție de diferiți factori care pot interveni, se impune ca necesar.

Secțiile de recirculație și evaporare nu ridică probleme dificile; cu excepția certă a condensatoarelor de amoniac, aproape toate celelalte utilaje pot fi realizate într-o singură linie de fabricație.

Realizarea unui turn de granulare de 1 000 t/zi este o problemă rezolvată; în instalațiile de construcție de uree de 900—1 000 t/zi, constituite din două linii de fabricație, s-a prevăzut un singur turn de granulare pentru întreaga capacitate a unității.

NOUTĂȚI PRIVIND MATERIALELE DE CONSTRUCȚII ALE REACTORULUI DE SINTEZĂ

Produsele de reacție din diferitele faze de fabricație a ureei sînt extrem de corosive, corosivitate care este cu atît mai intensă cu cît temperaturile și presiunile de operare sînt mai ridicate.

Alegerea materialelor de construcție pentru echipamentul instalației de uree a constituit și constituie obiectul unor cercetări laborioase. Se poate afirma că alegerea condițiilor de operare a procesului de sinteză nu s-a făcut pe baza concepției de randamente maxime, ci pe baza unor condiții de coroziune moderată. Tehnica practicată în prima perioadă a dezvoltării producției de uree s-a bazat pe căptușirea reactorului de sinteză cu plumb sau argint. Ulterior, s-a trecut la căptușirea reactorului cu oțel inoxidabil crom-nichel-molibden, cu conținut scăzut de cărbune, în prezența unei cantități mici de oxigen, 0,1—3,0% vol., oxigen, raportat la volumul total al bioxidului de carbon. Această metodă de protecție a reactorului de sinteză este cea mai răspîndită, fiind adoptată de majoritatea fabricanților de uree, rezultatele obținute fiind perfect satisfăcătoare.

În ultima perioadă, japonezii au introdus în cadrul procesului tehnologic TOYO-KOATSU căptușirea cu titan, material superior oțelului inoxidabil, sub aspectul rezistenței la coroziunea complexului de reacție, avînd o rezistență de mai lungă durată, diferența de preț între căptușirea cu titan și cea cu oțel nefiind esențială.

Un alt material a cărui rezistență la coroziune s-a dovedit remarcabilă este zirconiul, pe care C.P.I. Allied Chemical l-a introdus pentru căptușirea reactorului de sinteză.

C.P.I. [11] comunică ca avantaje faptul că nu este necesară introducerea oxigenului, ceea ce permite o creștere a debitului de bioxid de carbon la aceeași capacitate a compresorului și o reducere a volumului de reactor, ca și faptul că reacția de sinteză poate fi dusă la temperaturi mai ridicate (circa 232°C), realizîndu-se astfel o creștere a conversiei carbamatului de amoniu în uree și a vitezei de reacție.

MAȘINI DE CALCULAT PENTRU CONDUCEREA FABRICAȚIEI UREEI

Modernizarea proceselor de fabricație, ca și mărirea capacității liniilor de fabricație au dus la ideea introducerii mașinilor de calcul în conducerea procesului tehnologic de fabricație a ureei.

Din datele din literatura de specialitate [10] rezultă că în cursul anului 1967 urma să se introducă primul computer de reglare de tip I.M.B. 1 800, într-o instalație de uree de 800 t/zi, de lîngă Osaka, în Japonia. Această mașină de calculat este concepută să înregistreze parametri instalației și să indice care parametri trebuie reglați pentru o funcționare bună, reglarea parametrilor urmînd să se facă manual. Se menționează că după punerea la punct a acestei prime faze se preconizează ca reglarea să se facă în mod automat. În acest mod, reglarea automată a unei instalații de producere a ureei ar deveni o realitate.

După cum se precizează [10, 11], instalația de uree de la Osaka ar fi cea mai mare instalație chimică din Japonia, al cărui proces ar fi reglat cu ajutorul computerului.

În ciuda avantajelor inerente pe care le poate aduce un computer, mulți observatori sînt însă sceptici, socotind că elementul uman este încă necesar pentru a regla unități atît de complexe ca instalațiile de uree.

Experiența va demonstra care este calea optimă de rezolvare în această problemă.

Din cele arătate rezultă că fabricația ureei este în plină dezvoltare, atît sub aspectul îmbunătățirii tehnologiei de fabricație, cît și sub aspectul măririi capacităților de producție.

Ținîndu-se seama chiar și de nuanța de subiectivism pe care o dă pasiunea pentru domeniul propriu de studiu, afirmația specialistului american L. Cook dintr-una din lucrările sale, că: „nici un alt compus chimic nu prezintă o asemenea varietate de procese pentru producerea lui", conține foarte mult adevăr [9].

Unii observatori însă privesc ca o problemă iminentă a industriei de uree în viitorul apropiat realizarea unui exces de producție, dacă toate noile capacități se vor materializa, după cum sînt planificate [11].

PRODUCȚIA DE UREE ÎN ROMÂNIA

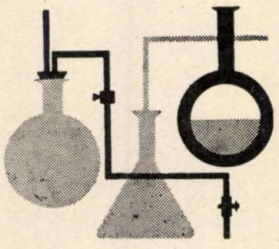
În România, producția de uree este în plină desfășurare. În anul 1966 a intrat în funcțiune instalația de uree de la Combinatul chimic-Craiova de 100 000 t/an, bazată pe procedeul STAMICARBON (convențional) cu recirculație parțială; în anul 1967 a intrat în funcțiune instalația de uree de la Turnu-Măgurele de 200 000 t/an, bazată pe procedeul convențional STAMICARBON, o linie de 100 000 t/an cu recirculație totală și o linie de 100 000 t/an cu recirculație parțială; în 1968—1969 vor intra în funcțiune unitățile în construcție de la Craiova și Turnu-Măgurele, de cîte 300 000 t/an, bazate de asemenea pe procedeul convențional STAMICARBON, cu recirculație totală.

Rezultă deci că procedeul utilizat în instalațiile de uree de mare capacitate din Republica Socialistă România este procedeul convențional STAMICARBON.

Datorită faptului că în ultima perioadă au apărut noi utilizări ale ureei, dintre care unele impun un conținut cît mai scăzut de biuret (cum sînt spre exemplu masele plastice), și cum prin influență cumpărătorii cer chiar pentru îngrășămînt agricol un produs cu un conținut scăzut de biuret (deși practica a demonstrat că un conținut de biuret de 1% este suportat perfect de majoritatea plantelor), apare ca necesar introducerea variantei de prelucrare a soluțiilor de uree prin cristalizare pentru obținerea unui produs cu conținut scăzut de biuret, în cel puțin una din unitățile viitoare de fabricare a ureei.

Bibliografie

1. Cook, L. H. Use these design criteria for large complete recycle urea plants. În: Hydrocarbon Processing, **45**, nr. 2, febr. 1966, p. 129—136.
2. Gaillard, P. A. și Renaudin, P. G. Nouveau procédé TOYO-KOATSU ammoniac—urée intégré. În: Chimie et industrie, **97**, nr. 1, ian. 1967, p. 37—40.
3. Guadalupi, M. și Zardi, U. Here's Snam's new urea process, În: Hydrocarbon Processing, **44**, nr. 7, iul. 1965, p. 131—133.
4. * * * Urea follows ammonia in trend to huge plants. În: C & EN, nr. 30, aug. 1965, p. 32—33.
5. * * * Big urea plants make new process possible. În: C & EN, nr. 6, sept. 1965, p. 120—121.
6. * * * Large tonnage recycle urea plants designed by Chemico. În: Nitrogen, nr. 43, sept.—oct 1966, p. 21—24.
7. * * * TOYO-KOATSU improves urea process. În: Nitrogen, nr. 43, sept.—oct. 1966, p. 26—29.
8. * * * New urea process boasts high yields, low costs. În: Chem. Eng., sept. 1966, p. 96—98.
9. * * * Scanning the new urea processes, side by side. În: Chem. Eng., dec. 1966, p. 76—78.
10. * * * Computer takes control of Japanese urea unit. În: C & EN, nr. 13, febr. 1967, p. 26.
11. * * * CPI — Allied Chemical Urea Process. În: Nitrogen, nr. 47, mai—iun. 1967, p. 32—33.
12. * * * The new urea plant of Mekog—Albatros. În: Nitrogen, nr. 48, iul.—aug. 1967, p. 31—33.
13. * * * Revised utilities for new urea processes. În: Nitrogen, nr. 48, iul.—aug. 1967, p. 34.
14. * * * Urea Industry Entering a Critical Growth Period. În: Nitrogen nr. 48, iul.—aug. 1967, p. 1—3.
15. * * * STAMICARBON Urea Stripping Process in operation at Salzgitter plant. În: Nitrogen, nr. 50, noiemb.—dec. 1967, p. 39.
16. Mănciulescu, A. Probleme privind realizarea liniilor de uree de capacități mari. În: Revista de chimie, **16**, nr. 7, iul. 1965, p. 303—312.
17. Mănciulescu, A. Considerații privind mecanismul de sinteză a ureei. În: Revista de chimie, **18**, nr. 11, noiemb. 1965, p. 650—660.



Gheorghița I. Jinescu

METODE DE ANALIZĂ A STRATULUI FLUIDIZAT

Necesitatea aplicării pe baze științifice a tehnicii fluidizării, avantajoasă și cu largi utilizări în practica industrială, a determinat o intensă activitate de cercetare a proprietăților, structurii și calității stratului fluidizat cu lichide și mai ales cu gaze.

Descrierile existente în literatură cu privire la calitatea și structura stratului fluidizat cu gaze arată că situația cea mai probabilă este existența simultană, în diversele părți ale stratului, a curgerii uniforme a gazului, a canalelor, a pistoanelor și bulelor de gaz, ceea ce conferă o distribuție neuniformă a fluidului și solidului în strat.

Necesitatea cunoașterii structurii stratului într-un caz dat, bază a justei elucidări a mecanismelor de transfer de masă și căldură, în scopul definirii și alegerii situațiilor practice mai avantajoase, a ridicat problema examinării prealabile a structurii stratului și a definirii calității sale. Pentru aceasta s-a urmărit cunoașterea atît a variației locale sau momentane, cît și cunoașterea valorilor medii în spațiu și timp ale mărimilor variabile de stare ale stratului și ale fazelor componente, precum și a celor referitoare la proprietățile fizice ale stratului, la raportul și dinamica fazelor.

Diversitatea cercetărilor legate de fluidizare a dus și la o diversitate a metodelor de analiză a stratului fluidizat, fiecare în parte răspunzînd la anumite cerințe, avînd un caracter parțial informativ.

Din punctul de vedere al tehnicii de lucru, metodele de analiză a stratului fluidizat au avut la bază: luarea simplă de probe din strat, măsurarea capacității electrice în strat, măsurarea efectului de impact al particulelor, studiul fotografic, absorbția razelor X sau γ etc.

În cele ce urmează se va discuta fiecare metodă în cadrul unei clasificări sumare, grupînd metodele de analiză în funcție de poziția elementului sensibil sau a dispozitivului de măsurat față de stratul fluidizat.

A. METODE CU ELEMENTE SENSIBILE INTRODUSE ÎN STRAT

Aceste metode prezintă un inconvenient comun — localizarea elementului sensibil în interiorul stratului, provocînd prin prezența lui o modificare a condițiilor de stare și funcționare ale stratului.

1. Metoda probelor

Este o metodă simplă de investigație, care constă în luarea de probe în diverse regiuni ale stratului pe rază și înălțime, cu ajutorul unor dispozitive mecanice [1, 2, 3, 4].

Thomas W. J. și colaboratorii [2] au utilizat o sondă formată din două tuburi concentrice cu ferestre, formînd compartimente interioare. La rotirea tuburilor, ferestrele se deschid și particulele solide intră în compartimentele sondei. K. Schügerl [4] imaginează un nou aranjament de luat probe; în interiorul reactorului cu strat fluidizat introduce un bloc cu găuri, la care conectează tuburile de luat probe. Un exces de presiune în reactor menținut la valori dorite prin schimbarea înălțimii tubului de descărcare a materialului granular a fost necesar trecerii particulelor în sus prin găurile blocului în tuburile de luat probe. Prezintă avantajul luării simultane de probe în mai multe locuri în plan radial.

L. M. Massimilla și S. Bracale [3] au urmărit concentrația particulelor în fluidizarea liberă și frînată a unui strat de particule solide, luînd probe din sistem, cu un tub imersat în strat și legat la o pompă de vid.

Metoda probelor servește pentru studiul stratului fluidizat numai din punctul de vedere al fazei solide:

— circulația particulelor în interiorul stratului;

— intensitatea amestecării particulelor solide în diverse regiuni ale stratului;

— distribuția locală a timpilor de rămînere a particulelor solide în strat.

În orice variantă aplicată, metoda prezintă dezavantajul deranjării stratului.

2. Metoda capacitometrică sau dielectrică [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]

Metoda capacitometrică constă în măsurarea constantelor dielectrice efective ale amestecului solid-gaz, cu ajutorul unui mic condensator-sondă afundat în strat.

Constanta dielectrică a amestecului solid-gaz este în funcție de constantele dielectrice ale fazelor stratului, în general foarte diferite între ele, și de raportul acestor faze.

Rezultatul măsurătorilor se exprimă prin densitatea locală a probei, de mărime măsurată, dintre plăcile condensatorului, dedusă din valoarea constantei dielectrice a amestecului.

Amestecarea intensă în strat, în condițiile dezvoltării pulsațiilor turbulente prin trecerea prin strat a bulelor de gaz, creează o neegalitate importantă a densităților locale în stratul fluidizat. Măsurînd

fluctuațiile de densitate locală în timp și în spațiu, metoda permite:

— studiul influențelor variabilelor primare asupra uniformității stratului;

— cercetarea interioară și locală a stratului fluidizat din punct de vedere al eficacității contactului gaz-particule individuale;

— analiza stratului în aparatură netransparentă;

— posibilitatea comodă a urmăririi proceselor în timp.

Încercările de a exprima cantitativ calitatea stratului fluidizat au dus la definirea unor indici denumiți: de neomogenitate sau de neuniformitate al stratului [7, 8], de uniformitate [6], de ‚eterogenitate' [12]; ele se bazează pe raportarea devierilor densității stratului fluidizat la frecvența acestor devieri.

Din dezavantajele și limitele tehnicii de lucru capacitometrice se menționează:

— rezultatul măsurătorilor reprezintă o mediere a situației între plăcile condensatorului, și nu valori locale propriu-zise;

— rezultatul măsurătorilor poate fi atenuat în timp de fluctuațiile rapide ale mărimii și influențat de natura solidului (ex. tendința de a forma filme conductoare pe plăcile condensatorului);

— metoda nu se poate aplica straturilor solide de conductivitate înaltă;

— deranjează stratul prin prezența sondei.

3. Metoda cu ferosondă

T o d e s O. M. și colaboratorii [13] au utilizat ca element sesizor înalt sensibil, pentru măsurarea continuă a concentrației locale a particulelor, o ferosondă de mici dimensiuni. Cu o schemă radiotehnică adecvată se măsoară modificările de intensitate a cîmpului magnetic din zona ferosondei, determinate de variația concentrației particulelor marcate, magnetice, în acel volum.

Metoda este simplă, dar prezintă dificultate de montare — compensarea cîmpului magnetic al Pămîntului — și dezavantaje ca:

— se înregistrează concentrații medii în volum ale particulelor marcate;

— intensitățile magnetice înregistrate depind de distanța la care trece particula față de sondă.

4. Metoda piezometrică

Tehnica utilizată de G e r a l d C. F. [14] constă în măsurarea globală a frecvenței și intensității ciocnirilor dintre particule și o diafragmă de celofan introdusă în strat. Efectul ciocnirilor este transformat, prin proprietatea piezoelectrică a unui cristal de cuarț atașat la diafragmă, într-o forță electromotoare care, după amplificare, este înregistrată grafic.

Metoda, utilizată recent și în studiul straturilor străpunse [15, 16], are în general avantajele și dezavantajele metodei capacitometrice; prezintă în plus față de aceasta avantajele:

— aparatură auxiliară mai simplă;

— poate trata orice material solid.

5. Metoda turbulimetrului [17,18]

În această metodă se măsoară oscilațiile unei sfere, de diametru considerabil mai mare ca diametrul particulelor fluidizate, susținută în interiorul stratului fluidizat cu un resort; oscilațiile sînt determinate de valoarea impulsului particulelor solide. Aparatul utilizat a fost denumit de autorii săi „turbulimetru", deoarece prezența lui în interiorul stratului deranjează structura acestuia.

Intensitatea oscilațiilor captate prin intermediul resortului de un palpator de tensiune și transformată prin intermediul unei punți de tensiune în forță electrodinamică corespunzătoare dă informații asupra:

— vitezelor de deplasare a particulelor solide în funcție de parametrii variabili ai stratului;

— intensității amestecării particulelor în strat;

— instabilității dinamice a particulelor solide în strat.

B. METODE CU DISPOZITIVE DE MĂSURAT ÎN AFARA STRATULUI, LEGATE DE ACESTA PRIN INTERMEDIUL PRIZELOR LATERALE ÎN COLOANA DE FLUIDIZARE

Metode cu utilizarea prizelor laterale în coloana de fluidizare au fost utilizate sub diverse forme, în:

— studiul curgerii fazei solide în strat [19, 20] și

— cercetarea calității stratului fluidizat [21, 22], prezentînd avantajul față de metodele din prima categorie al deranjării stratului numai la periferia lui.

1. Metoda cu prize laterale [19]

D o n a t V. E. a lucrat cu o coloană prevăzută cu o serie de prize (simple găuri în peretele coloanei de fluidizare), legate de tuburi în unghi drept, prin care se luau probe de amestec particule-gaz de fluidizare. Metoda poate servi numai la studiul repartizării concentrației particulelor solide pe înălțimea stratului fluidizat. Ea nu poate da indicații în legătură cu circulația fluidului și nici asupra circulației solidului în masa stratului.

2. Metoda diferențelor de presiune

Măsurarea diferențelor de presiune între două secțiuni ale stratului [21] sau căderea totală de presiune pe întreaga grosime a stratului fluidizat [22] este utilizată pentru obținerea de informații asupra structurii stratului fluidizat, a anomaliilor acesteia: canelaj, pistonaj, bule.

În varianta lui S c h u s t e r W. și K i s l i a k P. [21], diferențele de presiune se măsoară folosind prize laterale în peretele coloanei de fluidizare, formate din racorduri laterale la distanțe apropiate; acestea erau legate la un dispozitiv cu elementul principal o diafragmă de aluminiu (material cu modul mic de elasticitate), un amplificator și un înregistrator al impulsurilor date de diafragmă.

T e o r e a n u I. [22] măsoară căderile totale de presiune în strat cu ajutorul manometrelor diferențiale, legate de strat de asemenea prin intermediul prizelor laterale în coloană.

În ambele variante, această metodă dă indicații globale între nivelele prizelor de presiune pentru starea stratului, evidențiind și abaterile de la starea normală a stratului.

Dintre limitele acestei metode se precizează:

— fluctuațiile de presiune înregistrate reprezintă suma fluctuațiilor locale;

— atenuarea intensității fluctuațiilor, datorită inerției la transmiterea fluctuațiilor de presiune în tuburile manometrice ale prizelor de presiune.

C. METODE CU DISPOZITIVE DE MĂSURAT ÎN AFARA STRATULUI

Aceste metode prezintă avantajul comun al nederanjării stratului fluidizat.

1. Metoda fotografică

Prin tehnica fotografierii cu durată mică de expunere (pînă la 1/1000 s) s-au obținut informații asupra dinamicii particulelor solide în strat, prin înregistrarea mișcărilor periferice ale particulelor solide, ale agregatelor de particule și ale bulelor de fluid [24—30, 38].

Metoda prezintă avantajele:

— nu introduce corpuri străine în strat;

— permite studiul local sau pe o suprafață mai mare, prin alegerea lentilelor cu distanțe focale adecvate;

— fixează aspectul momentan sau pe o durată mai mare.

Metoda poate fi folosită numai în coloane transparente sau prevăzute cu vizori.

Pentru îmbunătățirea studiului, unii cercetători [28, 38] au lucrat cu particule marcate colorate.

Dezavantajul principal al metodei este acela că ea se limitează la studiul regiunilor periferice ale stratului, acolo unde datorită efectului de perete dinamica și proprietățile stratului diferă de cele din interiorul stratului.

Todd D. B. și colab. [26], Rowe P. N. [30], pentru o eliminare parțială a acestui inconvenient, au lucrat în coloane „bidimensionale" de secțiune dreptunghiulară, cu una din dimensiunile bazei mult redusă.

Dezavantajul principal al metodelor este total eliminat în cazul fluidizării cu lichide în noua manieră de utilizare a tehnicii fotografierii, utilizată de E. J. Rejan și colaboratori [31]. Autorii au lucrat cu particule solide cu același indice de refracție ca și al lichidului de fluidizare (amestec de naftalină cu decalină), într-o coloană din același material cu particulele stratului (sfere de metilmetacrilat).

Coloana de fluidizare este introdusă într-o cutie din același material, plină cu lichid de fluidizare, în scopul realizării unei transparențe a sistemului cît mai perfectă. Utilizînd o sursă de lumină adecvată (lămpi cu sodiu), s-au putut fotografia fără disturbări ale structurii stratului părți selectate de strat.

Metoda servește la determinarea structurii și proprietăților stratului fluidizat cu lichide. Carlos C. R. și Richardson J. F. [32] au realizat într-un sistem cu același indice de refracție pentru particule solide (sfere de sticlă), — lichid de fluidizare (dimetilftalat) — coloană de fluidizare (sticlă), o cinematografiere rapidă a traiectoriei mișcării particulelor, utilizînd o iradiere cu raze gamma. Pentru reușita experiențelor se cere o atenție deosebită la alegerea intensității luminoase a sursei, a unghiului de iluminare, a unghiului de fotografiere.

2. Metode prin absorbția razelor X [33] sau γ [34—36]

Principiul metodelor bazate pe absorbția razelor X sau γ este proporționalitatea dintre atenuarea intensității radiațiilor și concentrația particulelor sau grosimea stratului traversat. Rezultatele experimentale obținute pe o aparatură alcătuită în principal din sursa de raze γ sau X și echipament de detectare, măsurare și înregistrare, se exprimă în fluctuații de densitate a stratului, măsură pentru calitatea fluidizării.

Metodele de cercetare a stratului fluidizat prin absorbția de raze X sau γ au servit pentru studiul fenomenelor locale [33], al dimensiunii și frecvenței bulelor de gaz [34], al instabilității stratului [35, 36].

Aceste metode au avantajele de a fi independente de proprietățile electrice ale particulelor solide și măsoară fără deranjarea fizică a stratului.

Aparatura necesară măsurătorilor este însă complicată, nu întotdeauna la îndemîna experimentatorului, valabilitatea rezultatelor este condiționată de menținerea regimului constant de funcționare a aparaturii, precum și de natura întîmplătoare a radiațiilor X sau γ care se manifestă în fluctuațiile acestor raze.

3. Metoda prin „înghețarea" stratului fluidizat [37, 38]

Metoda a fost utilizată pentru studierea deplasării particulelor solide în strat. Ea constă din următoarele operații:

— înghețarea stratului prin introducere de parafină topită în strat (tehnica de lucru permite evitarea deranjării stratului) după fluidizare și oprirea fluidizării la timpul la care interesează poziția granulelor;

— răcirea și tăierea blocului obținut în scopul separării zonei de strat care interesează;

— studiul porțiunilor de strat; se poate face prin fotografiere [37], utilizîndu-se particule marcate colorate sau prin analiza granulelor separate după dizolvarea parafinei.

La studiul segregării particulelor în strat fluidizat, analiza distribuției granulelor s-a făcut prin cernerea probelor. Utilizîndu-se straturi formate din particule de aceleași dimensiuni medii și aceeași greutate specifică, dar de natură diferită, granit și marmură, în scopul studierii circulației și amestecării particulelor solide într-un strat fluidizat, separarea acestora s-a făcut după dizolvarea parafinei, pe baza solubilităților diferite ale particulelor stratului și a particulelor trasoare [38].

Avantajele metodei sînt:

— permite analiza locală în oricare din punctele stratului, sau pe zone verticale, orizontale sau radiale, a fazei solide a stratului;

— metoda dă informații pentru toată masa stratului la un moment dat; prin repetarea experiențelor, în condiții identice, dar la durate de fluidizare diferite, și a operațiilor de analiză, se poate obține variația în timp a parametrilor urmăriți;

— metoda nu cere aparatură complicată.

Ca dezavantaje ale metodei se menționează:

— metoda nu poate fi folosită pentru obținerea de informații asupra fazei fluide, deoarece ea analizează stratul după oprirea fluidizării;

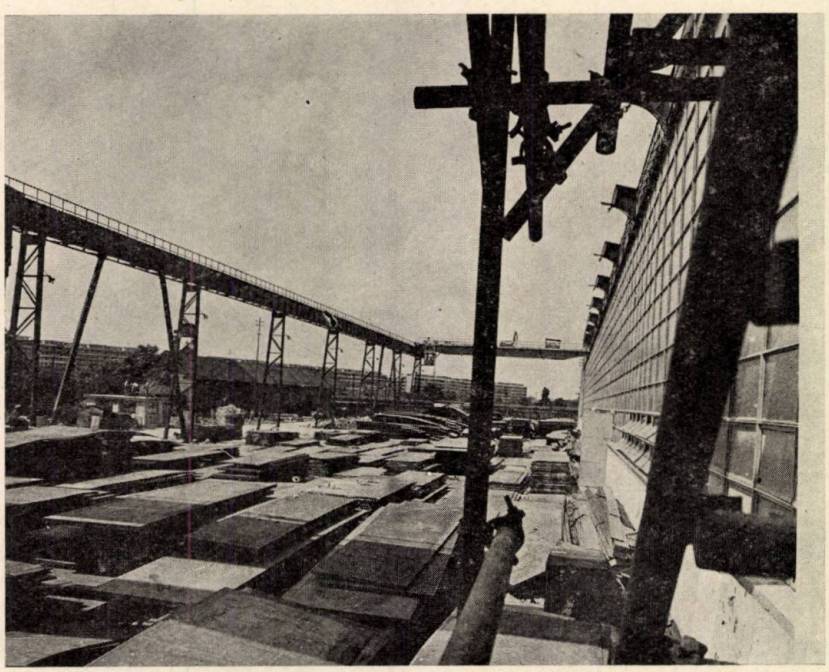
— metoda nu poate fi aplicată la straturi de dimensiuni mari.

Din prezentarea sumară a principiului, avantajelor și dezavantajelor principalelor metode de analiză a parametrilor stratului fluidizat rezultă că în funcție de scopul cercetării, de compatibilitatea avantajelor uneia sau alteia dintre metode cu acesta se poate conclude care metodă poate fi aplicată cu succes în studiul respectiv.

Bibliografie

1. D'Arcy – Smith, F. E. În: Brit. Chem. Eng., nr. 12, 1959, p. 652.
2. Thomas, W. J., Grey, P. J. și Watkins, S. B. În: Brit. Chem. Eng. nr. 2, 1961, p. 80.
3. Massimilla, L. M. și Bracale, S. În: La Ricerca Sci., **27**, nr. 5, 1957, p. 1 509.
4. Schügerl, K. În: Chem. Ing. Technih. 38, 1966, p. 1 169.
5. Datson J. M. În: Chem. Eng., 56, 1949, p. 128.
6. Morse, R. D. și Ballou, C. O. În: Chem. Eng. Progr., nr. 47, 1951, p. 199.
7. Martin, J. și Andrieu, R. În: Compte rendu, 59, 1956.
8. Datson, J. M. În: A. I. Chem. E. Journal, 5, nr. 2, 1959, p. 169.
9. Bakker, P. J. și Heertjes, P. M. În: Brit. Chem. Eng. 3, nr. 5, 1958, p. 240.
10. Bakker, P. J. și Heertjes, P. M. În: Chem. Eng. Sci. 12, 1960, p. 260.
11. Angelino, H. În: Chem. Eng. Sci., 19, 1964, p. 289.
12. Lanneau, K. În: Trans. Inst. Chem. Eng. 38, 1958, p. 45.
13. Todes, O. M., Bondareva, A. K. și Grimbaum, M. B. În: Him. Prom. **6**, nr. 8, 1966, p. 408.
14. Gerald, C. F. În: Chem. Eng. Progr., 47, 1951, p. 483.
15. Gorstein, A. E. și Soroko, V. E. În: Him. i. him. tehnol., nr. **1**, 1964, p. 137.
16. Gorstein, A. E. și Muhlenov, I. P. În: Him. Prom., **41**, nr. 6, 1965, p. 443.
17. Todes, O. M. și Bondareva, A. K. În: Him. Nauca i Prom., nr. 2, 1957, p. 223.
18. Bondareva, A. K., Grigorieva, V. I. și Todes, O. M. În: Docladî Academii Nauc, **152**, nr. 2, p. 386. 1963.
19. Donat, E. V. În: J. Prikl. Him., **35**, nr. 7, 1962, p. 1 516.
20. Martin, J. și Andrieu, P. În: Journie de fluidisation, nr. 6, 1956, p. 59.
21. Schuster, W. și Kisliak, P. În: Chem. Eng. Progr. **48**, nr. 9, 1952, p. 455.
22. Teoreanu, I. Lucrare de doctorat. Institutul politehnic București, 1961.
23. Doichev, K. În: Int. Chem. Eng. nr. 4, 1964, p. 192.
24. Matheson, C., Herbst, W. A. și Holt, P. H. În: Ind. Eng. Chem., 41, 1949, p. 1 099.
25. Furukawa, J. și Ohmae, T. J. În: Ind. Chem. (Japan) 54, 1951, p. 798.
26. Todd, D. B. și colab. Fluidization characteristecs ni a tevo dimensional fluid bed. Schell development Company, California 1952.
27. Toomey, R. D. și Johnstone, H. F. În: Ind. Eng. Progr. Symp., Series, **5**, **49**, **51**, 1953.
28. Massimilla, L. și Westwater, J. M. În: A. I. Chem. E. Journal, nr. 1, 1960, p. 154.
29. Rowe, P. N., Partidge, B. A. și Lyall, E. În: Chem. Eng. Sci **19**, nr. 12, 1964, p. 973.
30. Rowe, P. N. În: Chem. Eng. Progr. Symp., Serpes 58, 38, 1962 42.
31. Ryan, E. J. și colab. Comunicare la Simpozionul internațional de fluidizare, Eindhoven 1967.
32. Carlos, C. R. și Richardson, J. F. În: Chem. Eng. Sci. **22**, nr. 4, 1967, p. 705.
33. Grohse, E. W. În: A. I. Chem. E., nr. 5, 1955, p. 358
34. Baugmarten, P. K. și Pigford R. L. În: A. I. Chem. E. nr. 6, 1960, p. 115.
35. Bailie, R. C., Fan, L. T. și Stewart, J. În: Ind. Eng. Chem., nr. 7, 1961, p. 567.
36. Bailie, R. C., Fan, L. T. și Lee, J. În: A. I. Chem. E. nr. 2, 1962, p. 239.
37. Bratu, Em., Jinescu, G. și Enescu, A. Metodă pentru studiul stratului fluidizat. Comunicare la sesiunea științifică a Institutului politehnic – București, 1964.
38. Jinescu, G., Teoreanu, I. și Ruckenstein, E. În: Canad. of Chem. Eng, 44, 1966, p. 73.

△ △ △



Uzina de utilaj chimic „Griviţa Roşie"

S. Sîrbu

IMPORTANȚA ALEGERII PUTERII OPTIME DE ÎNCĂLZIRE LA APARATELE CU REGIM DE TEMPERATURĂ PROGRAMAT

Obținerea unei temperaturi cît mai constante în aparatele de încălzire de tip laborator este o preocupare permanentă a personalului de specialitate.

Pentru cuptoare electrice sau alte aparate chimice încălzite cu energie electrică, asigurarea cîmpului de temperaturi dorit cu abateri minime se impune tot mai mult.

Principala problemă care trebuie urmărită la un element automatizat este comportarea lui în timp la o variație a mărimii de execuție sau a perturbațiilor. În cele ce urmează, se consideră că atît perturbațiile cît și mărimea de execuție variază liniar, iar curba de răspuns — răspunsul indicial — de cele mai multe ori are forma din figura 1.

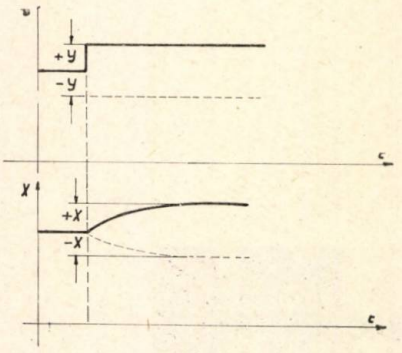


Fig. 1. Funcția indicială relativă la mărimea de execuție a unui element automatizat (variația în timp a mărimii reglate):
y — variația în timp a mărimii de execuție.; x — variația în timp a mărimii reglate.

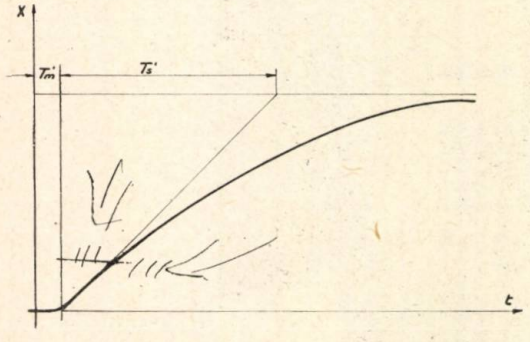


Fig. 2. Funcția indicială a unui element automatizat, cu timp mort.

Funcția indicială a unui element automatizat de ordin superior este dată în figura 2, unde, în locul constantei de timp T_s, este utilizată constanta echivalentă de timp T_s', iar în locul timpului T_m s-a utilizat timpul mort echivalent T_m'.

Raportul dintre timpul mort echivalent și constanta de timp echivalentă permite calcularea interacțiunii dintre elementul automatizat și regulator, și după valoarea lui se poate aprecia gradul de dificultate al unei reglări de acest fel.

$$\frac{T_m'}{T_s'} = \frac{\text{timpul mort echivalent}}{\text{constanta de timp echivalentă}}$$

Un element automatizat de ordin superior este cu atît mai greu de reglat, cu cît timpul mort în raport cu constanta de timp este mai mare. Astfel, se poate ilustra, că pentru:

$$\frac{T_m'}{T_s'} < 1/10 \text{ reglarea este ușoară;}$$

$$\frac{T_m'}{T_s'} \approx 1/6 \text{ reglarea este relativ ușoară;} \qquad (1)$$

$$\frac{T_m'}{T_s'} > 1/3 \text{ reglarea este grea.}$$

Valorile aproximative ale constantelor de timp T_s, respectiv constantele de timp echivalente T_s' și ale timpilor morți T_m, respectiv timpii morți echivalenți T_m', ale unor elemente automatizate sînt date în tabela 1.

Elementele automatizate de ordinul I nu au nici o influență asupra regulatorului, iar domeniul de oscilație al mărimii reglate este determinat exclusiv de intervalul de conectare al regulatorului, așa cum este arătat în figura 3.

La un element automatizat de ordin superior, caracterizat printr-un timp mort echivalent T_m' și o constantă de timp echivalent T_s', mărimea reglată depășește valorile de acționare la conectarea și deconectarea mărimii de execuție. După ce mărimea reglată a atins valoarea maximă X_s, mărimea de execuție va primi valoarea zero (se va anula), însă, din cauza timpului mort T_m, mărimea reglată va continua să crească și numai după trecerea lui ea va începe să scadă. De asemenea, la atingerea punctului X_i,

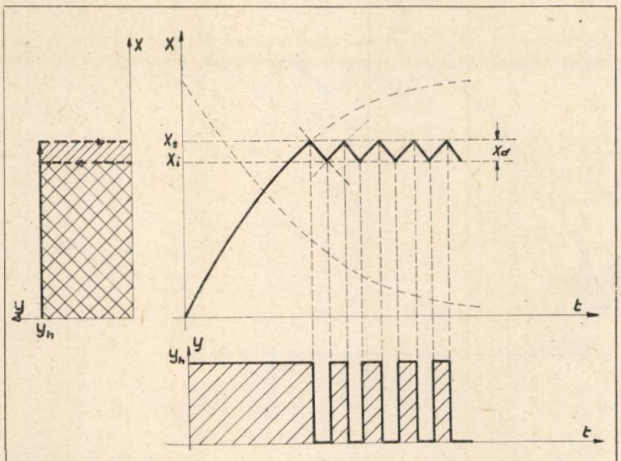


Fig. 3. Variația în timp a mărimii dereglate x și a mărimii de execuție y la un element automatizat de ordinul întîi, cu regulator bipozițional:
Xs — valoarea superioară a mărimii reglate; X_i — valoarea inferioară a mărimii reglate; X_d — intervalul de conectare; Y — mărimea de execuție.

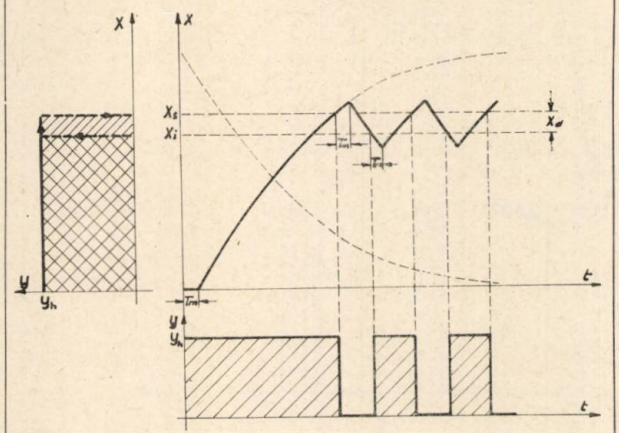


Fig. 4. Variația mărimii reglate X la un element automatizat, cu timp mort, cu regulator bipozițional:
T_m — timpul mort.

Tabela 1

Mărimea reglată	Elementul automatizat	T_m sau T'_m	T_s sau T'_s
Temperatura	Cuptor mic, electric	0,5—1 min	5—15 min
	Cuptor mare, electric	1—5 min	10—60 min
	Cuptor cu gaz	0,2—5 min	3—60 min
	Coloană de distilare	1—7 min	5—10 min
	Autoclavă (2,5 m³)	0,5—0,7 min	10—20 min
	Autoclavă de înaltă presiune, (1 000°C, 40 at)	12—15 min	200—230 min
	Supraîncălzitor de abur	30 s—2,5 min	1—4 min
	Încălzirea încăperilor	1—5 min	10—60 min

mărimea de execuție se conectează în circuit din nou, însă mărimea reglată continuă să scadă pînă la scurgerea timpului mort T_m, cînd mărimea de execuție va fi resimțită în circuit, așa cum este indicat în figura 4.

Se observă deci că în schemele de reglare automată unde apare timpul mort T_m există tendința de depășire a limitelor X_i și X_s și, implicit, a distanței dintre ele X_d, care trebuie micșorată. De remarcat este faptul că oscilații ale mărimii reglate vor exista chiar și cînd valoarea $X_d = 0$, însă, prin alegerea rațională a unei scheme în alimentarea cu energie electrică, valoarea lor poate fi redusă la minimum.

Pentru elementul automatizat — respectiv cuptorul electric — care lucrează la o valoare a temperaturii programate X_p constantă, se poate dispune ca rezerva de putere din cuptor să se stabilească la 100%. În acest caz — așa cum se va demonstra mai departe — eroarea staționară ΔX_{PA} va fi egală cu zero. Din figura 5 se poate deduce ușor că domeniul de oscilație ΔX al mărimii reglate este:

$$\Delta X \approx 2x_m = 2X_p \frac{T_m}{T_s}, \qquad (2)$$

iar perioada de oscilație

$$T \approx 4\ T_m. \qquad (3)$$

Adică, așa cum s-a arătat, ΔX depinde de raportul T_m/T_s, care caracterizează însuși gradul de dificultate al elementului automatizat.

Problema — așa cum s-a presupus de la început — este mai dificilă pentru cazurile cînd mărimea de programare X_p este variabilă; cînd practic ea trebuie să ia valori cuprinse între 0 și $X_p = X_{max}$, și eficacitatea regulatorului bipozițional trebuie să fie totdeauna maximă. Tocmai în aceasta constă dificultatea realizării unei scheme de interconecțiune dintre un regulator discontinuu și un element automatizat cu regim de temperatură programat. Ea trebuie să

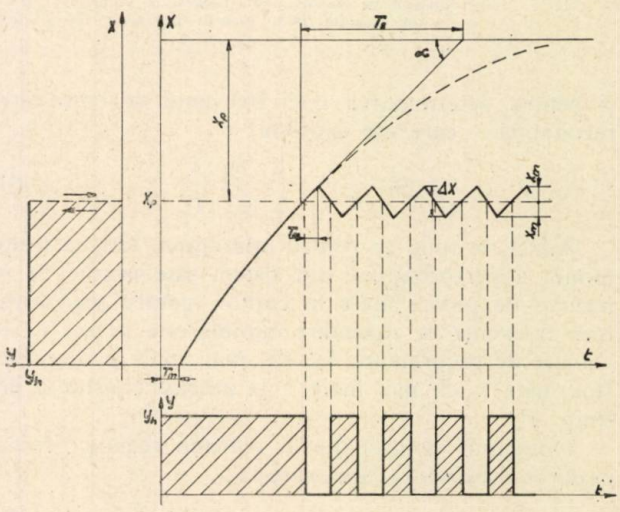


Fig. 5. Domeniul de oscilație ΔX la un element automatizat cu timp mort și constantă de timp, cu regulator bipozițional:
T_s — constanta de timp; ΔX — domeniul de oscilație; X_m — suprareglarea; X_p — mărimea de programare; α — panta curbei într-un punct.

conțină elemente atît pentru înlăturarea oricăror perturbații — la orice valoare de programare X_p —, cît

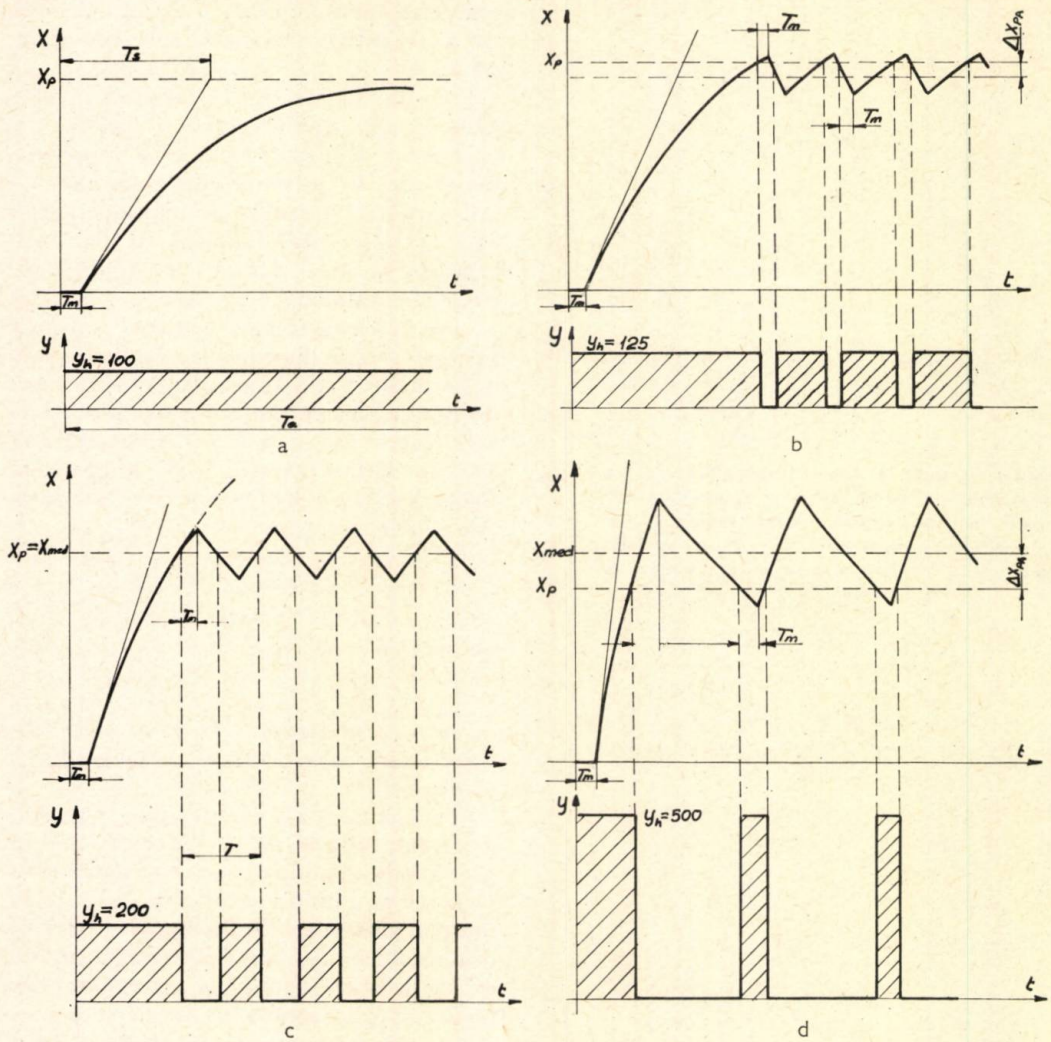


Fig. 6. Variația în timp a mărimii reglate X și a mărimii de execuție y la diferite valori ale domeniului de execuție:
a — domeniul de execuție 100% (rezerva de putere 0%); *b* — domeniul de execuție 125% (rezerva de putere 25%); *c* — domeniul de execuție 200% (rezerva de putere 100%); *d* — domeniul de execuție 500% (rezerva de putere 400%).

și pentru determinarea unei frecvențe de conectare rezonabilă — care are expresia:

$$f_c \approx \frac{1}{T} = \frac{1}{2} \frac{X_p}{X_d} \frac{1}{T_s}. \qquad (4)$$

Adică, în timp ce pentru înlăturarea într-un timp minim a perturbațiilor din sistem este nevoie de o rezervă de putere mare în cuptor, pentru realizarea unei frecvențe de conectare minime este nevoie de o valoare de programare X_p cît mai mică și o eroare staționalâ x_d cît mai mare — la aceeași constantă de timp T_s.

Domeniul de oscilație al mărimii reglate pentru cazul cînd există x_d, are expresia:

$$\Delta X \approx x_d + 2X_m = x_d + 2X_p \frac{T_m}{T_s}, \qquad (5)$$

adică el se mărește cu valoarea x_d, care este cu atît mai mare cu cît valoarea de programare X_p se îndepărtează de valoarea mărimii reglate $X_{max}/2$.

În figura 6 s-au reprezentat patru cazuri deosebite din punctul de vedere al mărimii erorii staționare ΔX_{PA}, și anume:

Cazul a, în care prin conectarea permanentă a întregii puteri în cuptor se va ajunge cu valoarea mărimii reglate X_{max} la cea de programare X_p, rezerva de putere fiind 0%; *cazul b*, unde mărimea de programare $X_p = X_{max}/2 = X_{med}$, adică rezerva de putere din cuptor este de 100%, cînd perioadele de conectare sînt egale cu cele de deconectare și unde $x_d = 0$; *cazurile c* și *d* cu rezerva de putere din cuptor, în primul caz de 25%, iar în al doilea de 400%, care se caracterizează în primul rînd prin apariția erorii staționare ΔX_{PA} și apoi prin semnul ei față de valoarea medie a mărimii reglate X_{med}. (pentru rezerva de putere de 25%, valoarea medie a mărimii reglate X_{med} este sub valoarea prescrisă X_p, iar la 400% este peste valoarea X_p).

Se remarcă faptul că prin suprafețele haşurate din figura 6 se reprezintă produsul dintre domeniul de execuție y_h și timpul de conectare, și că pentru menținerea unei valori constante a mărimii reglate la orice valoare a lui y_h trebuie ca ele să se păstreze constante. Această problemă este realizată ușor tocmai prin calitatea regulatorului bipoziținal de a se adapta la diferite condiții de încărcare, schim-

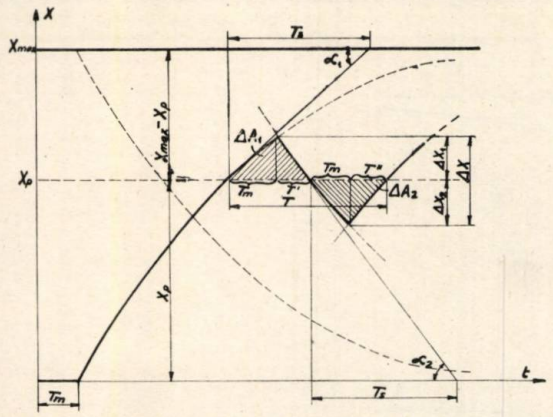


Fig. 7. Calculul domeniului de oscilaţie ΔX şi al abaterii staţionare ΔX_{PA} la un element automatizat cu timp mort:

X_{max} – valoarea finală a mărimii reglate la conectarea permanentă.

bîndu-se doar raportul dintre timpul de conectare şi deconectare, care poate varia de la infinit — pentru rezerva de putere de 0% — pînă la valori subunitare mici, atunci cînd rezerva creşte de cîteva ori.

Din figura 7 se poate vedea că domeniul de oscilaţie ΔX creşte cu creşterea rezervei de putere, iar valoarea finală a mărimii reglate X_{max}, creşte de asemenea proporţional cu y_h. Raportul dintre mărimea reglată X_{max} şi cea programată X_p, în funcţie de rezerva de putere, este:

$\frac{X_{max}}{X_p} = 2$ — pentru o rezervă de 100%; 5 — pentru o rezervă de 400% etc.

Din figura 5 se deduce domeniul de oscilaţie:

$$\Delta X = \Delta X_1 + \Delta X_2 = T_m \operatorname{tg} \alpha_1 + T_m \operatorname{tg} \alpha_2$$

sau:

$$\Delta X = T_m \cdot \frac{X_{max} - X_p}{T_s} + T_m \frac{X_p}{T_s} \qquad (6)$$

de unde,

$$\Delta X = X_{max} \frac{T_m}{T_s}, \qquad (7)$$

care este valabilă pentru orice rezervă de putere. Pentru deducerea abaterii staţionale ΔX_{PA} se utilizează figura 7, după care:

$$\Delta X_{PA} = \frac{\Delta A_1 - \Delta A_2}{T},$$

unde ΔA_1 şi ΔA_2 sînt ariile triunghiurilor haşurate. Dar:

$$\Delta A_1 = \frac{1}{2}(T_m + T')\Delta X_1 \text{ şi } \Delta A_2 = \frac{1}{2}(T_m - T'')\Delta X_2$$

şi:

$$T = 2T_m + T' + T'',$$

deci: $T' = \Delta X_1 \frac{T_s}{X_p}$, $T'' = \Delta X_2 \frac{T_s}{X_{max} - X_p}$

sau: $$\Delta X_{PA} = \left(\frac{X_{max}}{2} - X_p\right)\frac{T_m}{T_s}. \qquad (8)$$

După cum se observă, regulatorul bipoziţional posedă o abatere de reglare staţionară, cu excepţia valorii $X_{max}/2 = X_p$, pentru care $\Delta X_{PA} = 0$, care se întîlneşte la o rezervă de putere de 100% aşa cum s-a precizat.

★

În majoritatea laboratoarelor chimice există cuptoare de încălzire cu regim de temperatură constantă sau programată, de valori mici sau mijlocii, caracterizate printr-o constantă de timp cuprinsă între 5 şi 30 min, şi mai rar se întîlnesc cuptoare mari cu constante de timp în jurul a 60 min.

Problema care se pune la programarea temperaturii într-un cuptor, fie el de încălzire obişnuită, fie pentru studierea unei reacţii la diferite temperaturi, este respectarea unei curbe dinainte calculată şi construirea programatorului mărimii de referinţă X_p, care să urmărească fidel acest profil. De cele mai multe ori se cere ca programatorul să realizeze diferite viteze de creştere a temperaturii, adică pante diferite ale curbelor de variaţie a temperaturii în timp, precum şi diferiţi timpi de creştere sau descreştere a temperaturii.

Din cele relatate anterior s-a presupus că reglarea temperaturii se face la o valoare de referinţă X_p fixă, sau că această mărime, chiar dacă se schimbă, nu interesează decît valoarea nou atinsă, de acolo înainte începînd termostatarea.

Există însă situaţii în care programarea temperaturii trebuie respectată în ceea ce priveşte viteza de creştere a temperaturii; trebuie respectată panta de înclinaţie a curbei pe toată perioada de creştere. Are o mare importanţă într-un proces dacă, de exemplu, pe toată porţiunea curbei temperatura creşte cu 7 grade/min şi nu la început cu 9 grade şi apoi cu 6 grade/min. Apoi este important ca temperatura, după ce a urcat în perioada de conectare cu numărul de grade prescris, ea să nu mai coboare în perioada de deconectare, s-au chiar să urce puţin, deoarece reacţia trebuie să meargă numai înainte.

În figura 8 sînt reprezentate cîteva curbe care desemnează în acelaşi timp rezerva de putere din elementul automatizat şi unele drepte reprezentînd vitezele de creştere a temperaturii.

Trebuie precizat faptul că, pentru realizarea unei pante anumite a curbei de creştere a vitezei de încălzire, este necesară o anumită rezervă de putere în aparat şi că, dacă panta curbei de încălzire la conectarea de durată este mai mică decît panta dreptei de creştere programată a temperaturii, nu se poate realiza viteza de creştere respectivă. De exemplu, în figura 8, curba *2* reprezintă răspunsul indicial al elementului automatizat cu care se poate atinge o valoare a mărimii reglate maxime. Curbele *3* şi *4* reprezintă răspunsul indicial la o putere corespunzătoare lui $X_{max}/2$ şi, respectiv, $X_{max}/4$. Dreptele *5*, *6* şi *7* reprezintă diverse valori ale mărimii de referinţă X_p, cuprinse între 0 şi X_{max}, pentru diverse viteze de creştere a temperaturii. În continuare se analizează, de exemplu, posibilitatea de încălzire programată după dreapta *6* cu ajutorul rezervei de putere corespunzătoare curbei *2* (fig. 8). Se înţelege că, în cazul încălzirii programate, creşterea temperaturii în vas nu se va face după curba *2*, ci ea va oscila în jurul valorilor date de dreapta *6* după legile expuse, aşa cum se indică pe figură. Desigur, procesul de încălzire-răcire, la orice valoare a lui X_p, va respecta şi el legile expuse, adică se va face după curbele de încălzire şi de răcire putîndu-se construi cu ajutorul

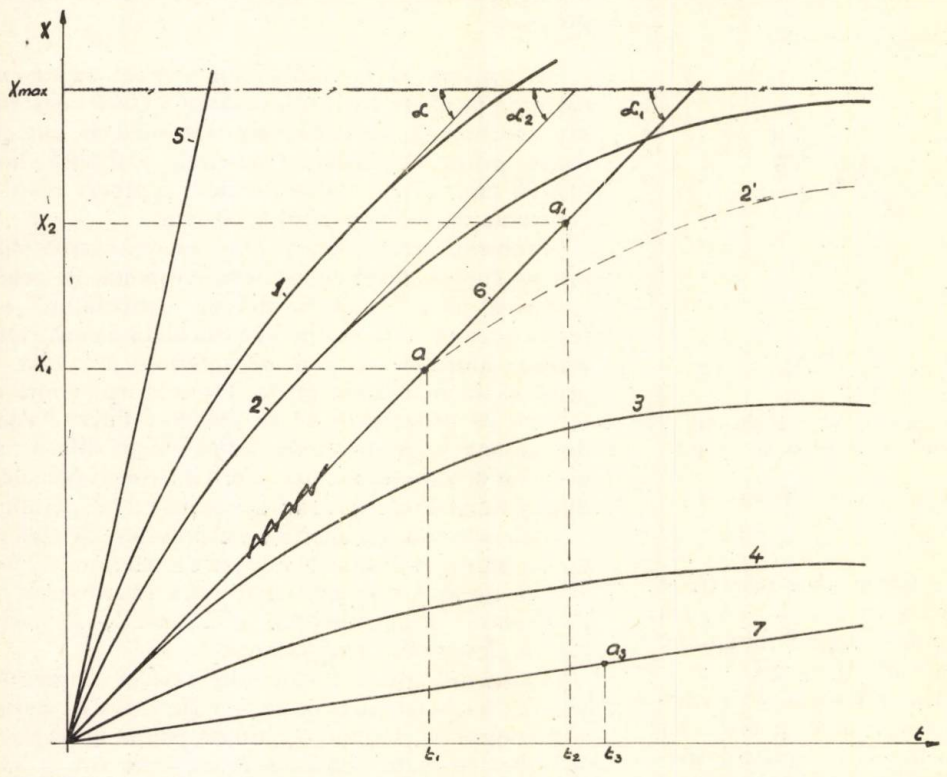


Fig. 8. Variația în timp a mărimii reglate X, în funcție de rezerva de putere din aparat și a mărimii programate X_P la diferite viteze de creștere a temperaturii: 1, 2, 3 și 4 – curbele de variație în timp a mărimii reglate X în funcție de rezerva de putere; 5, 6 și 7 – dreptele reprezentînd variația mărimii reglate X_P la diferite valori ale vitezei de variație.

șablonului. Dar, ajungînd cu nivelul temperaturilor în punctul a, respectiv la timpul t_1, se va ajunge în situația că tg α_1 = tg α_2 panta dreptei 6 și tangenta curbei *2* să fie egale. În acest moment, toată rezerva de putere este conectată permanent și o continuare a încălzirii se va putea face numai pe o curbă *2'*, paralelă cu *2*, dar fără a mai satisface cerințele programării.

Pentru a putea continua încălzirea cu aceeași viteză de creștere a temperaturii — dreapta 6 — trebuie să se mărească rezerva de putere din aparat, cum este indicat pe figura 8, prin curba 1, înainte ca programatorul să fi ajuns la t_1. Cu noua rezervă de putere se poate continua încălzirea pînă în punctul a_1 — respectiv timpul t_2 —, cînd se ajunge din nou în condiția precedentă. Pentru atingerea unui alt nivel de temperatură tot cu viteza dată de dreapta 6, este nevoie de o nouă putere de disipație, pînă la valoarea dorită. Raționamentul rămîne valabil pentru orice altă viteză de încălzire și care a stat la baza construirii unor prototipuri de dispozitive de reglare programată a temperaturii.

Pentru realizarea unei viteze mai mici de creștere a temperaturii, de exemplu corespunzătoare dreptei 7, se poate acționa cu oricare din curbele 1, 2 sau 3 {sau chiar curba 4, (fig. 8), pînă în punctul a_3}. Există însă inconvenientul că, pentru valori de referințe X_p mici și o rezervă de putere mare, se ajunge, conform relației (7), la un domeniu de oscilație mare, iar din relația (8) reiese că și abaterea staționării va fi mai mare.

Viteza de creștere a temperaturii corespunzătoare dreptei 5 (fig. 8) nu se poate realiza cu nici una din curbele arătate și este necesară o rezervă de putere mai mare, chiar pentru valori mici ale temperaturii programate.

S-ar părea că puterea optimă de încălzire, pentru o anumită viteză de creștere a temperaturii, este cea dată de curba de încălzire naturală, adică panta dreptei de încălzire pentru o viteză dată să fie aceeași cu tangenta curbei de încălzire naturală la puterea respectivă. În acest caz, raportul $T_{inc}/T_{dec} = \infty$, adică s-ar asigura o durată maximă de funcționare a releelor de contact și, bineînțeles, domeniul de oscilație ΔX ar dispărea. Nu trebuie să se neglijeze însă faptul că, într-un sistem de reglare automată, un rol însemnat îl au perturbațiile, fie ele la elementul automatizat, fie la oricare alt element al schemei.

Dacă, de exemplu, ar scădea tensiunea de alimentare a rețelei, sau la o tensiune constantă s-ar cere o cantitate de căldură suplimentară în aparat, aceasta nu s-ar mai putea realiza deoarece nu ar exista rezervă de putere, iar temperatura s-ar abate de la programul impus. Apoi, urmărirea curbei de încălzire naturală este posibilă numai în porțiunea liniară a curbei și este necesară o schimbare permanentă a rezervei de putere pe timpul funcționării, ceea ce este foarte greu de realizat. Rezultatele cele mai bune au fost obținute cu o rezervă de putere cuprinsă între limitele 75 și 125%.

Schimbarea rezervei de putere pentru diferite viteze de creștere a temperaturii se realizează cu comutatoare introduse în schema generală de reglare, iar introducerea rezervei de putere la diferite niveluri de temperaturi se realizează automat de către cursorul programatorului de temperatură. De asemenea, se poate realiza suplimentarea cu energie în cuptor în orice împrejurare cu ajutorul unui autotransformator, acționat de un mecanism special și sincronizat cu mecanismul programatorului de temperatură.

De remarcat este faptul că în domeniul de referință al temperaturilor joase — pentru o rezervă de putere mare — timpul de conectare este foarte scurt, raportul T_{inc}/T_{dec} mic, perioada $T = T_{inc} + T_{dec}$ este

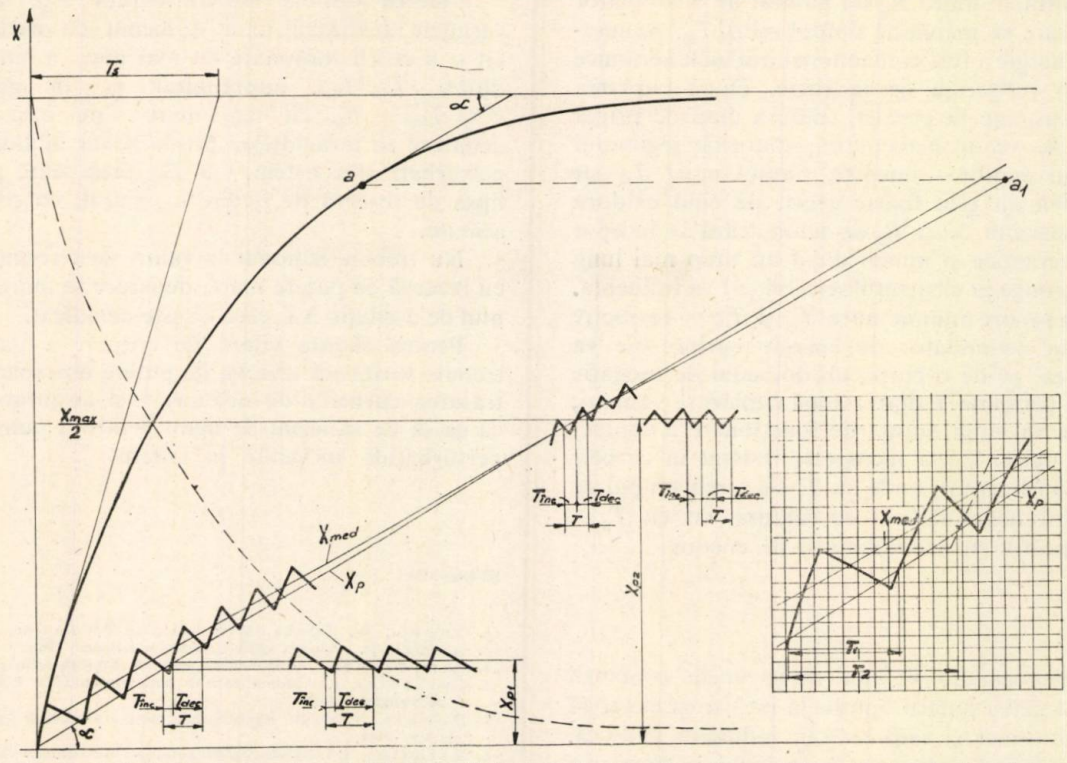


Fig. 9. Variaţia în timp a domeniului de oscilaţie ΔX şi a erorii staţionare ΔX_{PA} în funcţie de mărimea programată X_P.

X_P — mărimea programată; X_{med} — valoarea medie a mărimii reglate X; T_{inc} — timpul de conectare (încălzire); T_{dec} — timpul de deconectare (răcire); T — timpul $T_{inc} + T_{dec}$; T_1 — timpul unui ciclu realizat fără acumulator de căldură; T_2 — timpul respectiv cu acumulator de căldură.

mare, iar domeniul de oscilaţie ΔX şi abaterea staţionară ΔX_{PA} sînt mari. Pe măsură ce valoarea de referinţă X_p se aproapie de $\frac{X_{max}}{2}$, adică la o rezervă de putere de 100%, raportul dintre T_{inc} şi T_{dec} tinde spre unitate, perioada T şi domeniul de oscilaţie ΔX vor tinde şi ele spre un minim, iar abaterea staţionară se va anula complet la $X_p = \frac{X_{max}}{2}$. Trecînd spre valori de referinţă superioare lui $X_{max}/2$, fenomenul, aşa cum este arătat în figura 9, se petrece invers, cu deosebirea că raportul T_{inc}/T_{dec} tinde spre înfinit, iar eroarea staţionară va trece deasupra mărimii reglate medii, X_{med}.

Se observă deci că pentru realizarea unei anumite viteze de creştere a temperaturii într-un aparat trebuie să se ţină cont de mai mulţi factori, aşa cum s-a arătat, şi că numai printr-un studiu aprofundat, urmat de experimentări practice, neajunsurile unei metode pot fi înlăturate.

Un aspect demn de remarcat, legat de alegerea puterii optime la aparatele de încălzire electrice, este şi cel al curbei domeniului de oscilaţie. Aşa cum s-a arătat, de cele mai multe ori nu este admisă o scădere a temperaturii în timpul reacţiei şi în perioada de deconectare curba de răspuns trebuie să se menţină constantă sau chiar să crească, (fig. 9 — dreapta). Prin linia plină este reprezentat fenomenul tranzistoriu, aşa cum ar apărea el în mod natural, iar linia întreruptă indică aspectul cerut sistemului de încălzire.

În acest sens s-au montat în paralel două circuite de încălzire care realizează timpi morţi diferiţi. Se ştie că timpul mort T_m al unui element automatizat este caracterizat prin diferenţa dintre momentul modificării mărimii de acţionare şi cel în care această schimbare este simţită de către elementul sensibil. În acest caz este vorba de timpul dintre momentul cuplării rezistenţelor de încălzire şi cel în care căldura este percepută de termometru — respectiv de elementul sensibil.

Pe unul din circuite (fig. 10), s-a montat o rezistenţă confecţionată din sîrmă subţire şi neînvelită R_1,

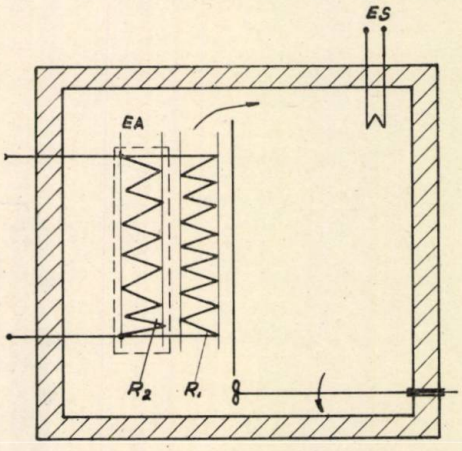


Fig. 10. Elementul automatizat (cuptorul de încălzire):
R_1 şi R_2 — rezistenţele de încălzire; ES — elementul sensibil; EA — elmentul de acumulare.

iar pe circuitul al doilea R_2 s-a montat un acumulator de energie care să mărească timpul mort T_m. Acumulatorul de energie a fost confecționat din inele ceramice montate pe rezistența de încălzire. După cuplarea ambelor rezistențe în paralel, căldura dată de prima rezistență R_1 va fi percepută — datorită regimului dinamic din cuptor — imediat, timpul mort T_m dat de acest element este foarte scurt, pe cînd căldura dată de rezistența doua R_2 se acumulează la început în inelele ceramice și numai după un timp mai lung $T_{m'}$ ea va ajunge la elementul sensibil și-l va influența. Alegînd un raport anumit între T_m și $T_{m'}$ — respectiv realizînd un acumulator de energie optim — se va putea realiza, pe de o parte, un domeniu de oscilație mic și apoi perioada T dintre două cuplări se va mări, respectiv se va lungi durata de funcționare a contactelor de la relee. Acest lucru este ilustrat în curbele din figura 9 (dreapta), unde cu T_1 s-a cotat timpul de cuplare fără acumulatorul de căldură, iar cu T_2 — timpul respectiv cu acumulatorul de energie.

Concluzii

Din cele relatate se pot trage unele concluzii legate de alegerea puterii optime la încălzirea electrică a aparatelor mici și mijlocii din industria chimică.

În primul rînd, schemele de realizare a dispozitivelor de reglare programată a temperaturii sînt relativ simple, conțin elemente ușor realizabile, cu posibilități de confecționare într-un atelier obișnuit, materialele utilizate fabricîndu-se în țară, (cum este dispozitivul realizat la institutul CHIMIGAZ).

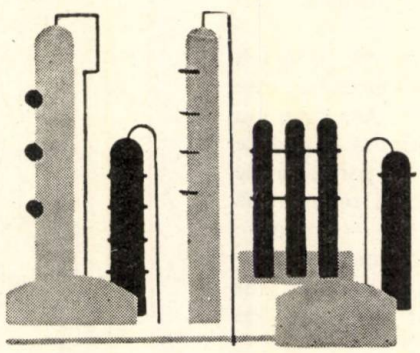
Puterea optimă într-un cuptor este dictată de cerințele realizării unui domeniu de oscilație ΔX, cît și a erorii staționare cît mai mici, a unui raport dintre T_{inc}/T_{dec}. supraunitar și, în general un $T = T_{inc} + T_{dec}$ cît mai mare — nu însă exagerat, deoarece se înrăutățește posibilitatea înlăturării unor perturbații din sistem. Un T_{inc} prea mare presupune lipsa de rezervă de putere în aparat, cu consecințele arătate.

Nu trebuie acționat la valori de referință X_p mici cu rezervă de putere mare, deoarece se mărește domeniul de oscilație ΔX, ceea ce este neindicat.

Pentru fiecare viteză de creștere a temperaturii trebuie verificată rezerva de putere din aparat — prin trasarea curbelor de răspuns — și asigurată condiția ca ea să fie suficient de mare pentru a putea înlătura perturbațiile survenite în sistem.

Bibliografie

1. Oppelt, W. Tehnica reglării automate. Editura tehnică, 1965.
2. Gamal, E. Tehnica reglării. Editura tehnică, 1966.
3. Papadache, I. Automatica aplicată. Editura tehnică, 1965.
4. Curievici, I. Automatizări în industria chimică. Editura didactică și pedagogică, 1966.
5. Dobkin, V. M. ș.a. Reglarea automată a proceselor termice. Editura tehnică, 1964.
6. Krineţki, I. I. Bazele reglării automate a proceselor chimice. Editura tehnică, 1961.
7. Gille, I. G. ș.a. Teoria și calculul sistemelor de reglare automată. Editura tehnică, 1962.
8. Oleinicov, V. A. și Zotov, N. S. Bazele reglării automate în industria petrolieră și petrochimică.
9. *** În: Him. Prom. nr. 11, 1965; nr. 8, 1966; nr. 7, 1967; nr. 3, 1968.
10. *** În: Chem. Tech. nr. 2, 1968; nr. 5, 1968.
11. *** În: Chem. Ind. (supliment) nr. 1, 1968; nr. 2, 1968.



I. Vodnar

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN PE SCHIMBĂTORI DE IONI. II

Rezultatele obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen în flux continuu pe cationitul indigen „Vionit CS-2"

Într-o lucrare anterioară [1] au fost publicate rezultatele experimentale obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen pe „Vionit CS-2", în condiții statice de lucru. Datorită importanței pe care o are acest proces chimic în fabricarea fenolului și acetonei pe scară industrială, experiențele au fost continuate și în condiții dinamice de lucru, în vederea stabilirii parametrilor care să permită obținerea unor conversii de hidroperoxid de cumen la fenol cît mai mari.

În această lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute la descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen într-o instalație de laborator cu funcționare continuă. Drept catalizator s-a folosit cationitul indigen puternic acid „Vionit CS-2", în stare activată.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Descrierea instalației de laborator. Schema instalației de laborator folosită la descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen în flux continuu este arătată în figura 1.

Hidroperoxidul de cumen se alimentează în sistem cu ajutorul pîlniei *3* prin conducta *9*. Tubul de reacție *1*, prevăzut cu o manta, se încălzește cu ajutorul unui ultratermostat. După realizarea temperaturii de regim se începe alimentarea hidroperoxidului de cumen, care intră în tubul *1*, trece prin stratul de catalizator și astfel se descompune parțial sau total în fenol și acetonă. Produsele de reacție se evacuează din spațiul de cataliză prin conducta *8*, trecînd prin refrigerentul *6* și fiind colectați în vasul *7*. Din acest vas se iau probe în vederea dozării fenolului și a hidroperoxidului nedescompus.

Dacă temperatura de descompunere nu depășește 60°C, atunci spațiul de cataliză se umple cu hidroperoxid prin conductele *4* și *9*, după care alimentarea cu hidroperoxid se continuă prin pîlnia *2*, iar produșii de reacție se evacuează prin dopul cu canal *5*.

Tubul de reacție *1* este prevăzut cu șlifuri la ambele capete. Diametrul interior al tubului este de 12 mm. Vasul *7* are o capacitate de 250 ml. Toate elementele instalației sînt confecționate din sticlă de Jena și sînt montate pe un panou de „stiplex".

Hidroperoxidul de cumen s-a dozat prin metoda iodometrică [2], iar fenolul fotocolorimetric [3].

Rezultatele experimentale. În experiențele efectuate, drept catalizator s-a folosit cationitul indigen Vionit CS-2 în stare activată. Ca materie primă s-a

Tabela 1

DESCOMPUNEREA HIDROPEROXIDULUI DE CUMEN ÎN SOLUȚIE CUMENICĂ, LA TEMPERATURA DE 50°C, APLICÎNDU-SE DIFERITE CONCENTRAȚII INIȚIALE DE HIDROPEROXID

Nr. crt.	Viteza de alimentare, ml/h	Timp de contact fictiv, s.	Concentrația inițială a hidroperoxidului de cumen moli/l	Concentrația finală a hidroperoxidului de cumen moli/l
1	395	200	2,221	0,075
2	654	121	2,221	0,132
3	927	86	2,221	0,210
4	2 500	32	2,221	0,450
5	489	163	1,725	0,178
6	932	85	1,725	0,338
7	1 500	53	1,725	0,545
8	6 000	13	1,725	1,500
9	2 903	50	1,340	0,680
10	750	106	1,340	0,275
11	290	275	1,340	0,090

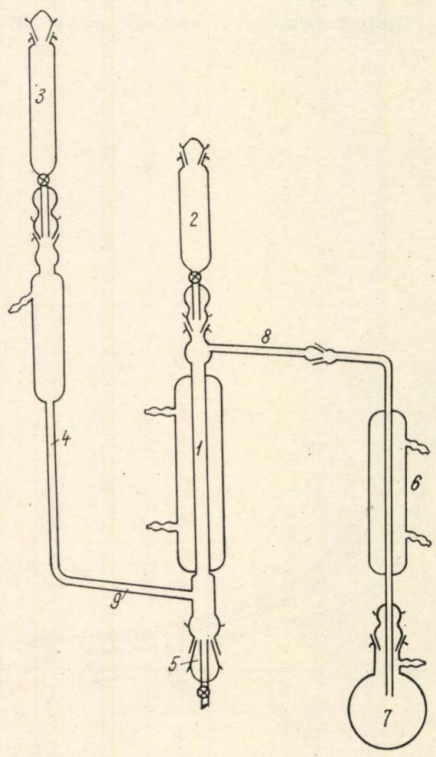


Fig. 1. Instalație de laborator folosită la descompunerea acidă a hidroperoxidului de cumen în flux continuu.

Tabela 2

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE FENOL OBȚINUTE ÎN FUNCȚIE DE VITEZA DE ALIMENTARE LA DIFERITE TEMPERATURI

Nr. crt.	Temperatura, °C	Viteza de alimentare, ml/h	Cantitatea de fenol raportată la hidroperoxidul alimentat într-o oră		Conversia la fenol, %
			teoretic, în g	practic, în g	
1	90,3	80,00	14,565	10,56	72,54
2	90,3	286,00	52,069	34,32	65,87
3	90,3	150,00	27,309	18,30	67,00
4	82,1	83,30	15,163	10,995	72,47
5	82,1	218,00	39,689	28,776	72,50
6	82,1	500,00	91,031	62,000	68,13
7	71,9	150,00	27,309	20,400	69,06
8	71,9	250,00	45,515	29,75	65,37
9	71,9	180,00	32,771	23,760	72,50
10	60,1	154,44	28,117	21,313	75,79
11	60,1	238,09	43,347	33,350	76,93
12	60,1	375,00	68,273	50,250	73,60
13	45,3	154,40	28,112	18,216	65,37

întrebuințat hidroperoxid de cumen tehnic, diluat, obținut prin hidroperoxidarea cumenului în cadrul Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Descompunerea hidroperoxidului s-a studiat în funcție de diferiți parametri (temperatură, viteză de alimentare, concentrație și puritatea hidroperoxidului).

Rezultatele experimentale sînt trecute în tabelele 1 și 2, precum și în figurile 2, 3, 4 și 5.

Figura 2 ilustrează curbele de descompunere a hidroperoxidului de cumen la 50°C, lucrînd cu diferite concentrații inițiale de hidroperoxid.

Din alura curbelor din figura 2 reiese că descompunerea hidroperoxidului decurge cu o viteză mare

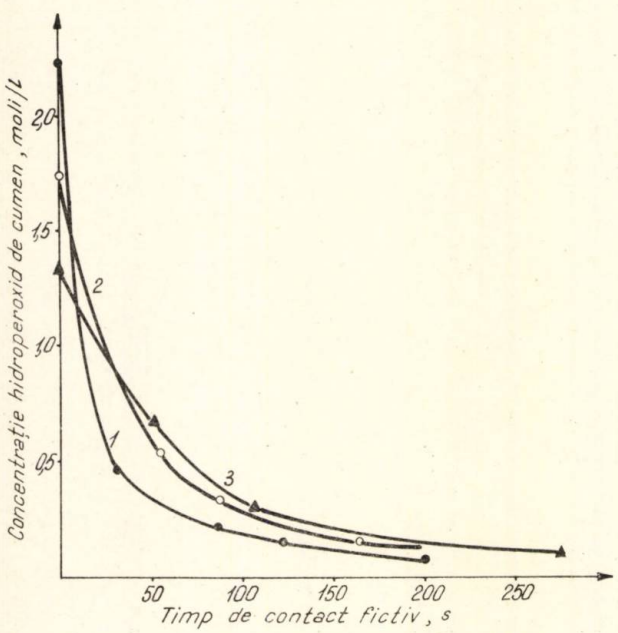


Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timpul de contact, la 50°C, aplicîndu-se diferite concentrații inițiale:
1 — 2,221 moli/l; *2* — 1,725 moli/l; *3* — 1,340 moli/l.

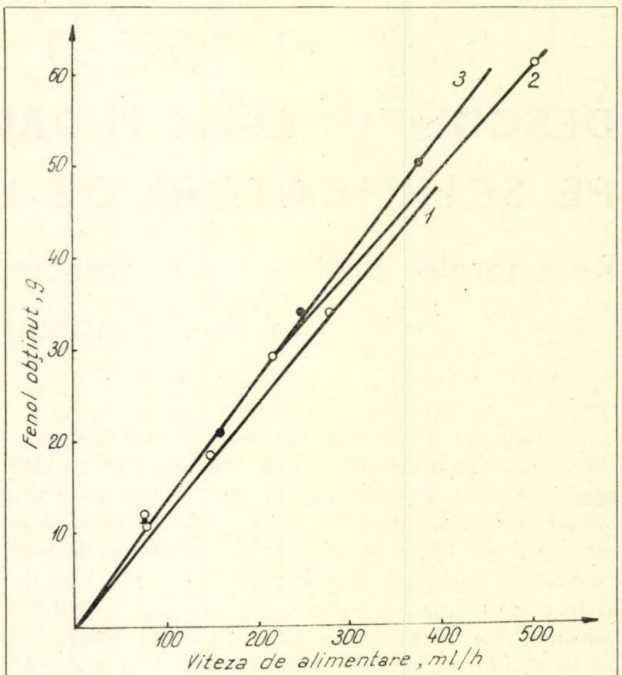


Fig. 3. Variația cantității de fenol obținută în funcție de viteza de alimentare:
1 — 90,3 °C ; *2* — 82,1 °C ; *3* — 60,1 °C.

chiar și la temperatura de 50°C; viteza de descompunere este cu atît mai mare, cu cît concentrația inițială a hidroperoxidului este mai mare. Dacă se folosește o soluție cumenică de hidroperoxid cu concentrația de 2,221 moli/l, cea mai mare parte din hidroperoxid se descompune la un timp de contact fictiv de numai 31 s.

În figura 3 sînt redate curbele care indică variația cantității de fenol obținute în funcție de viteza de alimentare, la diferite temperaturi.

Curbele din figura 3 arată că prin descompunerea hidroperoxidului de cumen se pot obține cantități de fenol cu atît mai mari, cu cît temperatura de descompunere este mai scăzută. Această constatare este în deplină concordanță cu rezultatele obținute în condiții statice de lucru [1]. Deoarece cantitățile de fenol obținute la diferite temperaturi sînt, totuși, foarte apropiate, se poate conchide că, prin descompunerea hidroperoxidului de cumen pe un strat fix de catalizator, se produce o cantitate de căldură atît de mare, încît ea nu poate fi preluată imediat de către lichidul care circulă în mantaua tubului de reacție și astfel se produc încălziri locale, mai ales la primul contact dintre catalizator și hidroperoxidul de cumen.

Dependența existentă între conversia hidroperoxidului de cumen la fenol și temperatura de descompunere, la o anumită viteză de alimentare constantă, reiese din curba din figura 4.

Din figura 4 reiese că, o dată cu creșterea temperaturii de descompunere, conversia hidroperoxidului de cumen la fenol scade, dacă se aplică aceeași viteză de alimentare a hidroperoxidului.

În experiențele care au fost efectuate s-a folosit un hidroperoxid de cumen tehnic, diluat, care în afară de hidroperoxid mai conține și alte substanțe, capabile să pună în libertate iod dintr-o soluție acidulată de iodură de sodiu. Astfel se explică de ce sînt

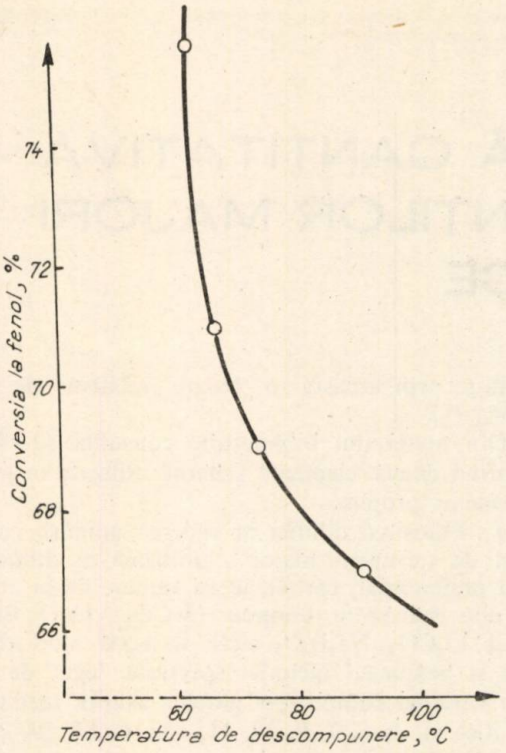


Fig. 4. Variația conversiei hidroperoxidului de cumen la fenol în funcție de temperatura de descompunere, la o viteză de alimentare a hidroperoxidului de 150 ml/h.

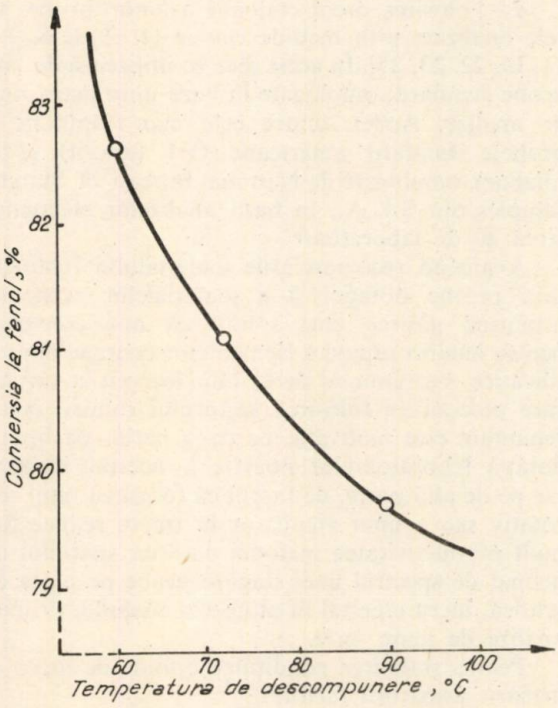


Fig. 5. Variația conversiei hidroperoxidului de cumen purificat la fenol în funcție de temperatura de descompunere, la o viteză de alimentare constantă de 150 ml/h.

conversiile la fenol relativ mici. În scopul de a demonstra cele menționate, s-au făcut cîteva descompuneri cu același hidroperoxid și în condiții statice de lucru, unde încălziri locale prea pronunțate nu apar. Conversia hidroperoxidului de cumen la fenol în experiența realizată la 93°C este 73,6%. Prin urmare, presupunerea făcută este corectă, conversia la fenol nefiind mai mare nici în asemenea condiții, care sînt considerate ca fiind mai blînde.

În ultima serie de experiențe s-a folosit o soluție cumenică de hidroperoxid, obținută prin diluarea hidroperoxidului de cumen cu concentrația de 87%. Rezultatele obținute au servit la construirea diagramei din figura 5, în care se prezintă variația conversiei hidroperoxidului la fenol în funcție de temperatura de descompunere.

Din datele prezentate în figura 5 reiese că, o dată cu creșterea temperaturii, conversia de hidroperoxid la fenol scade, în schimb este totdeauna mai mare decît în cazul folosirii hidroperoxidului tehnic de aceeași concentrație. Această constatare arată că este rentabil să se facă purificarea hidroperoxidului de cumen prin distilare, în cazul cînd acesta urmează să fie descompus prin cataliză acidă în vederea obținerii fenolului și acetonei.

CONCLUZII

S-au făcut mai multe serii de experiențe, în care s-a urmărit obținerea fenolului prin descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen puternic acid „Vionit CS-2", în stare activată [4]. S-a folosit o instalație cu funcționare continuă. Din rezultatele experimentale obținute se desprind următoarele concluzii:

— descompunerea hidroperoxidului de cumen în flux continuu, pe cationitul amintit, are loc cu o viteză suficent de mare chiar la temperatura de 50°C;

— conversiile de hidroperoxid la fenol sînt mai mari dacă se lucrează la temperaturi joase (50—60°C) și se folosesc soluții cumenice de hidroperoxid diluate (circa 2—3 moli/l);

— datorită exotermicității procesului de descompunere a hidroperoxidului se produc supraîncălziri locale mai ales la primul contact dintre catalizator și hidroperoxid;

— conversiile la fenol sînt mai mari dacă se folosesc soluții de hidroperoxid obținute prin diluarea cu cumen a hidroperoxidului concentrat.

Bibliografie

1. Vodnar, I., Kulcsar, G., Toth, E. și Pleșa, C. În: Rev. Chim., 19, 1968, p. 120.
2. Raley, H. Rust, F. și Vaughan, W. În: J. Amer. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1336.
3. Ojiganova, V. și Martinenko, A. În: Koks i Himia, 2, 1962, p. 41.
4. Vodnar, I. Brevet Republica Socialistă România nr. 49842.

△ △ △

B. David

ANALIZA SPECTRALĂ CANTITATIVĂ A COMPONENȚILOR MAJORI DIN ROCILE SILICATICE

Analiza curentă a silicaților în vederea determinării elementelor majore se execută în prezent în general prin metode clasice. Se menționează că, în cele ce urmează, se va utiliza termenul de „element major" pentru conținuturi mai mari de 0,1%, iar cel de „element minor" pentru conținuturi ce se găsesc sub acest prag [4].

Metodele clasice pentru determinarea elementelor majore (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Na, K) oferă de regulă o precizie ridicată, care este cu atît mai mare cu cît conținuturile de determinat sînt mai ridicate Această precizie scade însă simțitor atunci cînd se determină conținuturi mici, putînd atinge erori de 20—30%, ca în cazul determinării Ti, Mn, Mg [1], lucru care scapă de cele mai multe ori atenției celor interesați, noțiunea de „metode chimice clasice" prezentînd o garanție greșit înțeleasă.

Făcînd abstracție însă de problema preciziei, ceea ce conferă metodelor clasice un aspect nedorit este durata lor de execuție, consumul ridicat de materiale și, în consecință, prețul lor ridicat, punct nevralgic pentru activitatea geologică.

Introducerea în practica curentă a unor metode instrumentale rapide de analiză depinde în mare măsură de gradul de comparabilitate al preciziei acestora cu aceea a metodelor clasice și în mod deosebit de scopul urmărit, care în ultimă instanță fixează limitele de oscilații ale acestui grad.

Dintre metodele instrumentale moderne, în ultimul timp, analiza spectrală de emisie a atras atenția cercetătorilor în mod deosebit datorită caracteristicilor sale: rapiditate, preț redus, sensibilitate, precizie rezonabilă, cantitate redusă de material de analizat (5—50 mg) etc.

Cercetările efectuate în S.U.A., Franța, U.R.S.S. etc. au demonstrat posibilitatea introducerii metodei spectrale în practica analizelor probelor geologice pentru elementele comune, avînd diverse domenii de aplicație [1]:

— cercetări spectrochimice rapide pe o suită de roci, în vederea selectării de către petrolog a specimenelor pentru analizele de mare precizie;

— analize spectrochimice de serie pe un mare număr de probe, în vederea studierii comportării elementelor în urmărirea procesului de metamorfism;

— stabilirea distribuției elementelor minore în minerale și roci în cadrul studiului asociației element minor — element major;

— studiul monomineralelor.

Diferitele metode propuse indică în general posibilitatea obținerii unei „precizii rezonabile", înțelegîndu-se prin aceasta o eroare relativă de circa ± 5% [1].

Din materialul bibliografic consultat [2—25] se desprind cîteva elemente general utilizate în tehnica metodelor propuse:

a) Folosirea diluției în vederea anulării caracterului de „element major", utilizînd ca diluant, în mod preferențial, cărbunele fie singur, fie în amestec cu alte substanțe tampon ($SrCO_3$; CuO; $BeCO_3$; $NaCl$; Li_2CO_3; $Na_2B_4O_7$ etc.). În acest mod se înlătură și neajunsul metodei spectrale, legat de influența variației compoziției globale asupra rezultatelor analitice [1, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 24].

b) Introducerea în amestec a elementului martor intern: Pd [1]; Cu [7, 10, 22, 23, 25]; Co [5, 7, 11, 15, 16]; Ni [7, 23]; Sr [6]; Li [24]; Be [7].

c) Utilizarea sectorului rotativ în trepte pentru folosirea aceleiași linii spectrale într-un interval de concentrații cît mai larg [1, 2, 5, 8, 10, 11, 15, 19, 23].

d) Folosirea drept etaloane a unor probe naturale analizate prin metode clasice [1, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 19, 22, 23, 25]. În acest sens se utilizează de regulă probe standard, omologate în baza unui mare număr de analize. Astfel, dintre cele mai răspîndite sînt probele standard americane G-1 (granit) și W-1 (diabaz), omologate de National Bureau of Standards samples din S.U.A., în baza analizelor efectuate de circa 30 de laboratoare.

Analizînd recomandările materialului bibliografic prin prisma dotației și a materialelor existente și urmărind găsirea unei soluții cît mai convenabile pentru analiza rapidă a elementelor comune din rocile silicatice, s-a renunțat de la bun început la variantele care preconizau folosirea sectorului rotativ. Această renunțare este motivată, pe de o parte, de lipsa din dotația laboratoarelor noastre a acestui dispozitiv, iar pe de altă parte, de faptul că folosirea unui sector rotativ sau a unui atenuator în trepte reduce foarte mult productivitatea metodei datorită spațiului mare ocupat de spectrul unei singure probe pe placa fotografică, lucru esențial în atingerea scopului propus — analize de mare serie.

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru s-au urmărit următorii factori:

1. Forma și dimensiunile electrozilor.
2. Condițiile de excitare.
3. Compoziția amestecului tampon — diluant.
4. Elementul martor.

Rezultatele cele mai bune, concretizate în alura curbelor de etalonare pentru SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3,

CaO, MgO, MnO și TiO_2, și în maniera de reproducere a valorilor s-au obținut cu electrozi avînd următoarele dimensiuni: diametrul craterului — 3 mm; adîncimea craterului — 5 mm; grosimea pereților craterului — 0,75 mm.

Totodată, s-a constatat că, în curent alternativ, rezultatele prezintă o reproductibilitate superioară celei obținute în curentul continuu.

În vederea stabilirii amestecului tampon — diluant optim și a elementului martor celui mai adecvat, au fost efectuate încercări pe 13 tipuri de amestecuri, și anume:

AI: 1 p. probă + 25 p. nichel + 25 p. cărbune.
AII: 1 p. probă + 1 p. nichel + 2 p. cărbune [23].
AIII: 1 p. probă + 1 p. oxid de cupru + 2 p. cărbune [23].
AIV: 1 p. probă + 1 p. cupru + 3 p. cărbune.
AV: 1 p. probă + 1 p. oxid de cupru + 4 p. cărbune.
AVI: 1 p. probă + 1 p. cupru + 4 p. cărbune.
AVII: 1 p. probă + 1 p. cupru + 6 p. cărbune.
AVIII: 1 p. probă + 2 p. $SrCO_3$ + 6 p. cărbune + 1 p. cupru.
AIX: 1 p. probă + 1 p. $SrCO_3$ + 12 p. cărbune + 1 p. cupru.
AX: 1 p. probă + 19 p. cărbune conținînd 5% cupru.
AXI: 1 p. probă + 24 p. cărbune cu 2,5% cupru metalic (pulbere).
AXII: 1 p. probă + 19 p. cărbune cu 2,5% cupru (introdus sub formă de soluție azotică, pentru a asigura o omogenizare mai avansată).
AXIII: 1 p. probă + 29 p. cărbune cu 1% cupru (introdus sub formă de soluție azotică).

Cercetările efectuate pe primele șapte amestecuri au demonstrat că elementul martor Cu este superior elementului Ni, iar cuprul metalic se comportă mai bine decît oxidul de cupru. Totodată, s-a constatat că reproductibilitatea se îmbunătățește cu creșterea diluției cu cărbune. Dintre primele șapte amestecuri studiate, rezultatele cele mai bune au fost obținute cu A VII.

Se menționează că toate amestecurile amintite au fost experimentate în condițiile utilizării unui spectrograf de dispersie medie, cu optică de cuarț, tip Q-24. Pentru a elimina neajunsurile constatate, legate de dispersia redusă a spectrografului Q-24, în continuare s-a lucrat cu un spectrograf de mare dispersie, cu rețea, tip PG-S-2.

Amestecurile A VIII și A IX nu au dat rezultate mulțumitoare, scoțînd astfel din competiție elementul martor Sr. Reproductibilitatea obținută a fost nesatisfăcătoare, iar Sr nu a apărut ca un element martor potrivit nici măcar pentru dozarea calciului și magneziului.

Experiențele efectuate cu amestecurile A X — A XIII au urmărit în special îmbunătățirea reproductibilității printr-o diluție avansată cu cărbune. Cu amestecul A XIII s-au obținut rezultate optime (precizie, reproductibilitate). Explicația este legată, pe de o parte, de folosirea unei diluții mari (proba se diluează cu cărbune de 30 de ori), iar pe de altă parte, de asigurarea unei omogenizări mai bune a amestecului cărbune — cupru, prin fixarea cuprului pe suportul de cărbune după o prealabilă aducere în soluție.

S-a considerat ca inoportună continuarea încercărilor pentru diluții mai mari, datorită pericolului pe care-l prezintă problema omogenizării, precum și slăbirii accentuate a înnegririlor ce se obțin pentru liniile analitice considerate.

În tabela 1 sînt trecute rezultatele obținute în condițiile amestecului A XIII pentru o serie de probe de control. Valorile spectrale trecute în tabela 1 reprezintă media a cîte trei expuneri individuale. Raportate la analiza chimică, luată drept referință, aceste date permit urmărirea aspectului preciziei metodei spectrale.

În ceea ce privește celălalt aspect, și anume reproductibilitatea metodei, datele din tabela 2 ilustrează posibilitățile analizei spectrale, caracterizînd-o favorabil. Acest indicator prezintă o mare importanță pentru lucrările geologice care implică analiza unui mare număr de probe, acceptînd eventual existența unor erori sistematice de analiză, dar prezentînd o exigență deosebită față de maniera de reproducere a rezultatelor analizelor.

Reproductibilitățile din tabela 1 au fost calculate pe baza relațiilor:

$$\rho = \pm \sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n-1}} \quad \text{eroarea medie pătratică}$$

$$R = \frac{\rho}{M} \times 100 \quad \text{reproductibilitate,}$$

în care:

Δ este diferența dintre determinările singulare și media a n determinări;
n — numărul determinărilor;
M — media a n determinări.

Urmărind datele tabelei 2, se constată că reproductibilitatea analizei spectrale, calculată pentru două probe [3 și 4], caracterizate prin conținuturi pe elemente mult diferențiate, în condițiile de lucru ale amestecului A XIII, este foarte bună.

Faptul că precizia metodei, urmărită în raport cu rezultatele analizei chimice clasice (tabela 1), lasă aparent de dorit se explică în primul rînd prin utilizarea drept etaloane a probelor naturale analizate chimic de unul sau doi cercetători. Trasarea curbelor de etalonare pe baza unor valori care nu reprezintă ideal conținutul real al probelor duce inerent la obținerea unor grafice eronate, necesită introducerea unor corecții grafice și în ultimă instanță determină unele rezultate greșite.

În tabela 3 sînt trecute cu titlu informativ rezultatele analizelor chimice efectuate la două institute de cercetare, pe un număr de cinci probe.

Urmărirea acestor date demonstrează clar importanța ce trebuie acordată analizei chimice a probelor etalon, sprijinind afirmația cu privire la necesitatea efectuării unor analize chimice la cît mai multe centre și cu cît mai mulți cercetători de înaltă calificare. Acest lucru se impune și prin faptul că o serie de etaloane se obțin de regulă prin diluarea sau ames-

Tabe

Proba	SiO_2				Al_2O_3				Fe_2O_3				CaO			
	Ch	*Sp*	Δ*ch*	ε	*Ch*	*Sp*	Δ*ch*	ε	*Ch*	*Sp*	Δ*ch*	ε	*Ch*	*Sp*	Δ*ch*	ε
1	35,99	35,10	—0,89	2,5	2,18	3,10	+0,92	41,0	18,00	16,00	—1,40	7,8	20,78	20,00	—0,78	3,8
2	46,94	44,60	—2,34	5,0	15,52	14,50	—1,02	6,5	11,86	10,30	—1,56	13,1	6,66	7,10	+0,44	6,6
3	33,40	32,60	—0,80	2,4	11,57	11,30	—0,27	2,3	14,24	12,40	—1,84	12,9	13,00	13,60	+0,60	4,6
3	33,40	31,90	—1,50	4,5	11,57	11,30	—0,27	2,3	14,24	12,40	—1,84	12,9	13,00	13,10	+0,10	0,8
3	33,40	33,40	0,00	0,0	11,57	11,30	—0,27	2,3	14,24	13,20	—1,04	7,3	13,00	14,50	+1,50	12,3
3	33,40	32,60	—0,80	2,4	11,57	11,10	—0,47	4,1	14,24	12,80	—1,44	10,1	13,00	13,10	+0,10	0,8
3	33,40	31,90	—1,50	4,5	11,57	11,10	—0,47	4,1	14,24	12,40	—1,84	12,9	13,00	14,00	+1,00	7,8
4	69,15	65,40	—3,75	5,4	14,27	14,00	—0,27	1,9	3,90	3,65	—0,25	6,4	2,60	3,00	+0,40	13,9
4	69,15	65,40	—3,75	5,4	14,27	14,00	—0,27	1,9	3,90	3,45	—0,45	13,5	2,00	3,00	+0,40	13,9
4	69,15	65,40	—3,75	5,4	14,27	14,00	—0,27	1,9	3,90	3,45	—0,45	13,5	2,60	2,80	+0,20	7,7
4	69,15	62,30	—5,85	8,5	14,27	13,6	—0,67	4,7	3,90	3,55	—0,35	9,0	2,60	2,95	+0,35	13,5
4	69,15	63,80	—5,35	8,5	14,27	13,6	—0,67	4,7	3,90	3,65	—0,25	6,4	2,60	2,85	+0,25	9,6
5	36,33	36,80	+0,47	1,3	15,16	13,3	—1,56	10,3	6,39	5,80	—0,59	9,2	31,01	35,00	+3,99	12,9
6	47,65	49,00	+1,35	2,8	19,28	16,4	—2,88	15,2	8,17	8,75	+0,58	7,1	10,62	12,80	+2,18	18,5
7	46,34	45,70	—0,64	1,4	16,80	15,6	—1,20	7,1	12,41	12,80	+0,39	3,1	7,01	8,20	+1,19	17,0

Δ*ch* — diferența față de rezultatul chimic, în % absolute. ε — eroarea relativă față de rezultatul chimic, %.

Tabe

Proba	SiO_2					Al_2O_3					Fe_2O_3				
	% *Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*	% *Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*	%*Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*
3	32,60		+0,12			11,30		+0,08			12,40		—0,24		
	31,90		—0,58			11,30		+0,08			12,40		—0,24		
	33,40		+0,92			11,30		+0,08			13,20		+0,56		
	32,60		+0,12			11,10		—0,12			12,80		+0,16		
	31,90	32,48	—0,58	0,72	2,2	11,10	11,22	—0,12	0,109	0,99	12,40	12,64	—0,24	0,358	2,84
4	65,40		+0,94			14,00		+0,16			3,65		+0,10		
	65,40		+0,94			14,00		+0,16			3,45		—0,10		
	65,40		+0,94			14,00		+0,16			3,45		—0,10		
	62,30		—2,16			13,60		—0,24			3,55		0,00		
	63,80	64,46	—0,56	0,95	1,47	13,60	13,84	—0,24	0,218	1,58	3,65	3,55	+0,10	0,10	2,54
Perechile de linii folosite	Si I 2 987,65 (4,93) Cu I 3 010,84 (5,50)					Al I 2 652,49 (4,66) Cu I 2 441,64 (5,08)					Fe I 3 047,605 (4,16) Cu I 3 010,84 (5,50)				

Tabela 3

Elementul dozat / Proba	G_H	B_R	I	II	III	Observații
SiO_2	73,57 73,00	47,61 46,42	34,52 33,88	43,69 41,54	37,21 35,74	Instit. geologic ICEMIN
AL_2O_3	14,13 13,37	16,26 17,07	12,76 13,74	0,70 1,53	5,24 5,21	Instit. geologic ICEMIN
Fe_2O_3	2,14 2,59	9,38 10,78	12,90 13,37	11,64 11,67	43,59 43,32	Instit. geologic ICEMIN
CaO	0,70 0,70	10,16 9,81	13,69 13,67	21,95 21,83	6,81 6,80	Instit geologic. ICEMIN
MgO	0,34 0,47	10,53 10,75	7,98 8,51	4,27 4,60	5,83 7,02	Instit. geologic ICEMIN
TiO_2	0,33 0,30	1,62 1,50	3,56 3,40	0,02	0,10	Instit. geologic ICEMIN

la 1

MgO				MnO				TiO_2				Suma				Observaţii
Ch	*Sp*	Δ_{ch}	ε	*Ch*	*Sp*	Δ_{ch}	ε	*Ch*	*Sp*	Δ_{ch}	ε	*Ch*	*Sp*	Δ_{ch}	ε	
9,55	8,10	—1,45	15,2	1,28	1,04	—0,24	18,7	0,110	0,094	—0,016	14,5	87,89	84,03	—3,86	3,95	Şist epizonal
6,58	6,80	+0,22	3,3	0,23	0,22	—0,01	4,35	2,66	2,80	+0,20	7,7	90,37	86,32	—4,05	4,30	Şist cristalin
7,44	7,50	+0,06	0,8	0,17	0,145	—0,025	14,7	3,16	3,80	+0,64	20,0	82,98	81,34	—1,64	1,97	Şist cristalin
7,44	7,40	—0,04	0,5	0,17	0,145	—0,025	14,7	3,16	3,80	+0,64	20,0	82,98	80,04	—2,94	3,54	Şist cristalin
7,44	7,70	+0,26	3,5	0,17	0,150	—0,020	11,8	3,16	3,80	+0,64	20,0	82,98	84,05	+1,07	1,29	Şist cristalin
7,44	7,70	+0,26	3,5	0,17	0,150	—0,020	11,8	3,16	3,65	+0,49	15,5	82,98	81,10	—1,88	2,27	Şist cristalin
7,44	7,20	+0,24	3,2	0,17	0,150	—0,020	11,8	3,16	3,65	+0,49	15,5	82,98	80,40	—2,58	3,12	Granodiorit
1,43	1,52	+0,09	6,3	0,06	0,060	0,00	0,0	0,46	0,48	+0,02	4,3	89,90	88,11	—1,79	1,99	Granodiorit
1,43	1,47	+0,04	2,8	0,06	0,062	+0,002	3,33	0,46	0,49	+0,03	6,5	89,90	87,87	—2,03	2,25	Granodiorit
1,43	1,47	+0,04	2,8	0,06	0,060	0,00	0,00	0,46	0,49	+0,03	6,5	89,90	87,67	—2,23	2,48	Granodiorit
1,43	1,47	+0,04	2,8	0,06	0,065	+0,005	8,3	0,46	0,49	+0,03	6,5	89,90	84,42	—5,56	6,17	Granodiorit
1,43	1,47	+0,04	2,8	0,06	0,063	+0,003	5,0	0,46	0,49	+0,03	6,5	89,90	85,92	—4,06	4,50	Granodiorit
4,62	3,50	—1,12	24,0	0,57	0,77	+0,20	3,5	0,75	0,65	—0,10	13,3	94,83	96,12	+1,29	1,43	Minereu de Mo
9,10	8,10	—1,00	11,0	0,14	0,13	—0,01	7,1	0,86	1,00	+0,14	16,3	95,82	96,18	+0,36	0,40	Amfibolit
8,66	7,20	—1,46	15,8	0,24	0,185	—0,055	23,0	2,02	3,00	+0,98	48,5	93,40	92,68	—0,80	0,90	Şist verde cu amfiboli

la 2

CaO					MgO					MnO					TiO_2				
%*Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*	%*Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*	%*Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*	%*Sp*	*M*	Δ	ρ	*R*
13,60		—0,06			7,50		0,00			0,145		—0,003			3,80		+0,06		
13,10		—0,56			7,40		—0,10			0,145		—0,003			3,80		+0,06		
14,50		+0,84			7,70		+0,20			0,150		+0,002			3,80		+0,06		
13,10		—0,56			7,70		+0,20			0,150		+0,002			3,65		—0,09		
14,00	13,66	+0,34	0,603	4,4	7,20	7,50	—0,30	0,212	2,82	0,150	0,148	+0,002	0,0027	1,85	3,65	3,74	—0,09	0,0824	2,18
3,00		+0,08			1,52		+0,02			0,060		—0,002			0,48		—0,008		
3,00		+0,08			1,47		—0,01			0,062		0,00			0,49		+0,001		
2,80		—0,12			1,47		—0,01			0,060		—0,002			0,49		+0,001		
2,95		+0,03			1,47		—0,01			0,065		+0,003			0,49		+0,001		
2,85	2,92	—0,07	0,0895	3,06	1,47	1,48	—0,01	0,0142	0,96	0,063	0,062	+0,001	0,0021	3,4	0,49	0,488	+0,001	0,0041	0,83
Ca II 3 158,87 (7,05) Cu I 3 010,84 (5,50)					Mg 2 779,8 Cu I 3 010,84 (5,50)					Mn I 2 576,10 (4,81) Cu I 2 441,64 (5,08)					Ti II 3 088,03 (4,07) Cu I 3 010,84 (5,50)				

tecarea în proporţiile dorite a unor probe de bază (în cazul nostru ar fi vorba în special de granitul GH şi bazaltul BR — probe devenite etaloane în cadrul Comitetului de Stat al Geologiei).

Stabilirea unor conţinuturi eronate pe probele de bază antrenează după sine deformarea întregului şir de valori folosite în cadrul setului de etaloane pregătite şi, ca atare, obţinerea unor grafice de etalonare greşite.

Cercetările întreprinse pînă în prezent au demonstrat că nu este posibilă obţinerea în condiţiile experienţelor descrise a unei spectrograme care să permită şi dozarea concomitentă a metalelor alcaline — sodiul şi potasiul. Ţinînd cont de eficienţa metodei elaborate cu privire la dozarea dintr-o singură expunere a şapte elemente (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn şi Ti), autorul a considerat ca inoportună continuarea cercetărilor în această direcţie, exprimîndu-şi convingerea că pentru determinarea metalelor alcaline pe cale spectrală se impune efectuarea unui studiu cu privire la posibilitatea dozării acestora în domeniul infraroşu, cu o eventuală utilizare a criteriului lăţimii liniei spectrale [21, 26], pentru a înlătura neajunsurile legate de prezenţa fenomenului autoabsorbţiei, manifestat puternic în special în domeniul unor conţinuturi la nivel de procente.

Metoda de analiză propusă pentru determinarea spectrografică a Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn şi Ti în silicaţi

a. *Pregătirea etaloanelor şi a probelor*

Etaloanele (probe naturale analizate chimic) şi probele se macină în mojar de agat pînă la o fineţe de 0,074 mm. Se usucă în etuvă la 105—110°C, timp de 2 ore.

Cîntăririle pentru amestecurile de analiză se fac la o balanţă analitică.

Cărbunele tampon cu un conţinut de 1% Cu, element martor, se pregăteşte după cum urmează:

Cuprul metalic pur se dizolvă într-o capsulă pe baie de apă, în apă acidulată cu acid azotic. În soluţia obţinută se introduce cantitatea necesară de pulbere de cărbune de puritate spectrală, măcinat pînă la o fineţe de 0,074 mm. Şlamul care se obţine se amestecă din cînd în cînd, lăsînd capsula pe baia de apă pînă la uscarea completă a conţinutului. În continuare se

introduce capsula într-o etuvă, unde se continuă uscarea timp de 2—3 ore la 110°C. Cărbunele uscat se trece într-un mojar de agat, unde se amestecă 30—60 min pentru omogenizare.

Pentru obținerea amestecului de analizat, se cîntărește o parte probă și 29 de părți cărbune conținînd 1% Cu (de exemplu: 0,025 g de probă sau etalon și 0,725 g de cărbune). Cărbunele cîntărit se întinde pe pereții mojarului, iar proba sau etalonul se presară cît se poate de uniform pe acest suport. Se amestecă pînă la omogenizarea culorii (2—3 min), apoi se adaugă alcool absolut și se continuă amestecarea șlamului obținut pînă la uscare totală. Pentru a favoriza procesul de evaporare a alcoolului, se recomandă folosirea unui mojar preîncălzit la 60—70°C.

În cazul cînd în dotație există dispozitive vibrante pentru amestecare, operația se limitează la 3—5 min, faza cu alcool fiind astfel eliminată.

Amestecurile obținute se păstrează în fiole închise, de preferință cu dop de cauciuc (pentru a evita impurificarea cu pulbere de sticlă, care poate rezulta la fixarea dopurilor șlefuite).

b. *Electrozii*

Electrozii se confecționează la strung din vergele de cărbune spectral cu diametrul de 6 mm (din spectrul cărbunilor utilizați trebuie să lipsească liniile spectrale folosite la determinări).

Electrodul superior se ascute conic (vîrful conului retezat la un diametru de circa 2 mm).

Electrodul inferior prezintă un crater cu diametrul de 3 mm și adîncimea de 5 mm. Pe o distanță de 10 mm de la capătul craterului, electrodul se subțiază cu 0,75 mm, ceea ce asigură pereților craterului o grosime de 0,75 mm.

c. *Aparatura*

Spectrograf cu rețea PGS-2 (R.D.G.)
Generator de arc ABR-3 (R.D.G.)
Vibrator (după H. von Ardenne) (R.D.G.)
Microfotometru M-II, C. Zeiss (R.D.G.)

d. *Condițiile de lucru*

— Spectrograf PGS-2: $\alpha = 5{,}61$
$F = 10{,}7$
$\varphi = 5{,}2$
fanta $= 35\mu$
blenda $= 1{,}2$ mm

— Generator ABR-3: curent alternativ 220 V, 12A. Timp expunere-ardere totală ($\simeq$ 2,5 min). Distanța între electrozi = 2 mm

— Electrozii se încarcă fără cîntărire cu amestecurile tip A XIII. Cu o baghetă de sticlă amestecul se presează în craterul electrodului, astfel încît pereții craterului să rămînă liberi pe o distanță de circa 1 mm. Cu o pensulă se curăță pereții craterului.

— Spectrele se înregistrează pe plăci ORWO-Blau Extra Hart (sau similare).

— Etaloanele și probele se expun în triplu, rezultatele rezprezentînd astfel media a trei valori. Etaloanele se înregistrează pentru fiecare placă în parte.

— Developarea plăcilor se face la roșu, timp de 4 min, la 20°C, cu un revelator contrast avînd compoziția:

Metol	1 g
Sulfit anhidru	26 g
Hidrochinonă	5 g
Carbonat anhidru	22 g
Bromură de potasiu ..	1 g
Apă .....pînă la	1 l

Se utilizează un fixator acid, avînd compoziția:

Tiosulfat de sodiu	250 g
Metabisulfit de potasiu	25 g
Apă .....pînă la	1 l

— Măsurarea înnegririlor liniilor spectrale se face la un microfotometru C. Zeiss M-II, pe scara S-urilor.

— Curbele de etalonare se trasează în coordonatele ΔS — log C. Concentrațiile se exprimă direct în oxizii elementelor dozate.

— Perechile de linii recomandate sînt trecute în tabela 2.

— Pentru setul de etaloane se recomandă utilizarea probelor standard ale Comitetului de Stat al Geologiei G_H și B_R, individual și în amestec, alături de o serie de alte probe care să acopere prin conținuturile diferitelor elemente domeniile de analiză.

În tabela 4 se prezintă spre orientare setul de etaloane folosit la elaborarea acestei metode.

Conținuturile pe elemente din setul de etaloane folosit acoperă următoarele domenii:

SiO_2	.....18,60 — 86,78%
Al_2O_3	..... 1,53 — 52,67%
Fe_2O_3	..... 1,07 — 43,59%
CaO	..... 0,22 — 21,95%
MgO	..... 0,17 — 10,53%
MnO	..... 0,03 — 3,56%
TiO_2	..... 0,02 — 3,56%

Aceste domenii de concentrații acoperă într-o măsură suficientă problemele de conținut legate de analiza generală a silicaților. Bineînțeles, alegerea

Tabela 4

Proba etalon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2
G_H (Com. Geol.)	73,57	14,13	2,14	0,72	0,34	0,03	0,33
$G_H + SiO_2$ (1:1)	86,78	7,06	1,07	0,36	0,17	0,015	0,165
B_R (Com. Geol.)	47,61	16,26	9,38	10,16	10,53	0,15	1,62
$G_H + B_R$ (1:1)	60,59	15,19	6,26	5,44	5,43	0,09	0,97
I	43,69	1,53	11,64	21,95	4,27	3,56	0,02
II	37,21	5,24	43,59	6,81	5,83	1,88	0,10
II + AlO (1:1)	18,60	52,67	21,79	3,40	2,96	0,94	0,05
III	65,40	17,76	3,00	0,22	2,28	0,04	0,63
IV	34,52	12,76	12,90	13,69	7,98	0,53	3,56

Tabela 5

Elementul dozat	Perechile de linii propuse	Domeniul de aplicabilitate	Observaţii privind alura curbelor de etalonare
SiO_2	Si I 2 987,65 Cu I 3 010,84	20—86%	Linie dreaptă pe întreg intervalul, cu pantă foarte bună
Al_2O_3	Al I 2 652,49 Cu I 2 441,64	7—50%	Linie dreaptă pe întreg intervalul, cu pantă foarte bună
	Al I 3 082,16 Cu I 3 010,84	1—7%	Linie dreaptă pe întreg intervalul, cu pantă foarte bună
Fe_2O_3	Fe I 3 047,605 Cu I 3 010,84	1—25%	Linie dreptă pe întreg intervalul, cu pantă foarte bună
	Fe I 3 024,033 Cu I 3 010,84	3—45%	Linie dreaptă pe întreg intervalul, cu pantă foarte bună
CaO	Ca II 3 148,87 Cu I 3 010,84	0,2—3,5—22%	Linie frîntă, cu inflexiune la 3,5%. Ambele porţiuni au pantă foarte bună
MgO	Mg 2 779,8 Cu I 3 010,84	0,3—2,5—10%	Linie frîntă, cu inflexiune la 2,5%. Ambele porţiuni prezintă pantă foarte bună
MnO	Mn I 2 576,10 Cu I 2 441,64	0,015—0,03—2%	Linie frîntă cu inflexiune la 0,03%. Porţiunea 0,03—2% prezintă pantă foarte bună
TiO_2	Ti II 3 088,03 Cu I 3 010,84	0,02—0,1—1,6—3%	Linie frîntă cu inflexiuni la 0,1 şi 1,6%. Porţiunea cu panta optimă între 0,1 şi 1,6%. Pentru valori mai mari se recomandă diluţia cu SiO_2

acestor domenii şi a intervalelor dintre punctele de trasare a curbelor etalon rămîn la aprecierea executantului şi sînt funcţie de problemele urmărite.

În tabela 5 sînt trecute perechile de linii spectrale recomandate pe domenii de concentraţii împreună cu observaţiile privind alura curbelor de etalonare pentru fiecare caz în parte.

Concluzii

Din cercetările efectuate se constată că metoda spectrală recomandată pentru analiza componenţilor majori în silicaţi poate asigura în limite rezonabile de eroare, cu o mare productivitate şi la un preţ de cost scăzut, rezolvarea a o serie de probleme geologice.

Determinarea spectrografică a componenţilor majori include analiza SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, MnO şi TiO_2. Nu este posibilă în condiţiile recomandate analiza concomitentă a metalelor alcaline (Na şi K).

Timpul de lucru afectat de o analiză spectrală în cazul unei echipe de lucru formate dintr-un cercetător şi un laborant, cu condiţia lucrului pe serii de 12 probe, este de circa 3 ore.

Bibliografie

1. Ahrens, L. H. şi Taylor, S. R. Spectrochemical Analysis, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Reading Massachussetts, S.U.A.— London, 1961.
2. Ahrens, L. H. Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates Pergamon Press. Oxford, London, New York, Paris, 1962.
3. Ahrens, L. H., Pinson, W. H. şi Kearns, Margaret M. Association of rubidium and potasium and their abundance in common igneous rocks and meteorites. În: Geochimica et Cosmochimica Acta, **2**, nr. 4, 1952, p. 229.
4. Filby, Royston, H. şi Leininger, R. K. Spectrographic determinations of the major constituents of granite G-1 and diabase W-1. În: Geological Survey Bulletin, p. 1 113.
5. Goldsmith, Julian R., Graf, Donald L., Joensuu Oiva I. The occurence of magnesian calcites in nature. În: Geochimica et Cosmochimica Acta, nr. 7, 1955, p. 212.
6. Hawley, J. E. şi MacDonald, Graham, Quantitative spectrochemical analysis of some silicate and carbonate rocks and iron ores with the Staalwood air-jet, 1956.
7. Hegemann, F., Kistyra, H. şi von Sybel. C. Determinarea cantitativă spectrochimică a celor două elemente principale — aluminiu şi siliciu — din rocile silicatice. În: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, e.v. **33**, nr. 9, 1956, p. 283—290, I.D.T. — Dosar 83 126.
8. Hohlov, V. V. O Kolicestvenom opredelenii glavnih himiceskih elementov pri polnom spektralinom analize gornih porod.
9. Holyk, W. şi Ahrens, L. H. — Potassium in ultramafic rocks. În: Geochimica et Cosmochima Acta, nr. 4, 1953, p. 241.
10. Jaycox, E. K. Suggested method for spectrochemical analysis of ceramics and other nonmetallic materials by the powder — d.c. arc technique. A.S.T.M. — Methods for Emission Spectrochemical Analysis — Third Edition — 1960.
11. Joensuu Oiva, I. şi Suhr, Norman, H. Spectrochemical Analysis of Rocks, Minerals and Related Materials. În: Applied Spectroscopy, **16**, nr. 3, 1962.
12. Mercy, Edward, L. P. The accuracy and precision of „rapid methods" of silicate analysis. În: Geochimica et Cosmochimica Acta, nr. 9, 1956, p. 161.
13. Nachtrieb, Norman, H. Principles and Practice of Spectrochemical Analysis, New York, Toronto, London, McGraw Hill Book Company, Inc. 1950, p. 249.
14. Naka, Kaoru, Matsumae, Teüchi şi Tanaka, Iasuo. Spectrographic determination of aluminium, iron, manganese, titanium, calcium and magnesium in silicates. În: Analytical Abstracts, **12**, nr. 2, Abstracts 490—1046, february 1965.
15. O'Neil, R. N. Analiza spectrografică a produselor ceramice şi a materialelor înrudite. În: Ceramic Age, iunie, 1963.
16. Plastinin, V. V. Spektralinii analiz sliud. În: Zavodsk Lab., XXV, nr. 5, 1959, p. 577.
17. Plastinin, V. V. Spectrographic determination of potasium, sodium and lithium in mica. În: Analytical Abstracts, **10**, nr. 4, Abstracts 1 302—1 664, april 1963.
18. Reseţina, T. S. Spektralinii analiz glavnih komponentov intruzivnh porod. În: Izv. Ac. N. SSSR, nr. 9. 1959,
19. Rozsa, I. T. Suggested method for spectrochemical analysis of silica brick and glass sand by powder d.c. arc technique. A.S.T.M. — Methods for Emission Spectrochemical Analysis, Third Edition — 1960.
20. Rozsa, I. T. Suggested method for spectrochemical analysis of slags by the power — d.c. arc technique. A.S.T.M. — Methods for Emission Spectrochemical Analysis, Third Edition — 1960.
21. Rubeska, I şi Polej, B. The Shape of Working Curves Using Photometric Line Width. Applied Spectroscopy, **16**, nr. 3, 1962.
22. Vainstein, E. B., Borovik-Romanova, T. F., Korolev, V. V. Spektrolinii analiz glin na osnovniie komponenti. În: Jurnal analiticeskoi himii, X, vîp. 3.
23. Voinovith, I. A., Debras-Guedon, I. şi Louvrier, I. L'analyse des silicates. Hermann 115, Boulevard Saint-Germain Paris, VI, 1962.
24. Webber, G. R. şi Jellema, J. V. Spectrochemical Analysis for Some Major and Minor Elements in Rocks. În: Applied Spectroscopy, **16**, nr. 4, 1962.
25. Predlojenia po kolicestvenomu spektralinomu opredeleniu natrievih şcelocei v şlame, sirievoi smesi i klinerke. Spektralinii analiz v ţvetnoi promişlenosti. Promstroiizdat, 1956.
26. Udrescu, C. şi David, B. Utilizarea lăţimii liniilor spectrale la determinarea litiului în roci. În: Metrologia aplicată, **15**, nr. 2, 1968.

△ △ △

A. Velniceriu şi Marina A. Zugrăvescu

CONTRIBUŢII LA DETERMINAREA ARILCLOROFORMIAŢILOR

În ultimii ani, arilcloroformiaţii prezintă un interes suscitat de posibilitatea obţinerii unor carbamaţi N-substituiţi cu activitate pesticidă, cum ar fi: N-metil-2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranilcarbamatul (Niagara 10242), N-metil-*o*-izopropoxifenilcarbamatul (Baygon), N-metil-6-clor-3,4-xililcarbamatul (Banol), N-metil-4-metiltio-3,5-xililcarbamatul (Mesurol), N-metil-4-dimetilamino-*m*-tolilcarbamatul (Matacil) şi mai ales N-metil-l-naftilcarbamatul (carbaril). Arilcloroformiaţii ca atare sau variat substituiţi se prezintă ca etape intermediare de lucru. Dacă termenii relativ simpli, cum ar fi fenilcloroformiatul, se obţin destul de uşor, termenii mai complicaţi şi substituiţi în diverse moduri ridică diverse probleme, pentru care puritatea acestora şi stabilitatea în timp constituie un factor hotărîtor. Desigur, cel mai important intermediar sub acest aspect este l-naftil-cloroformiatul, a cărui obţinere se realizează, din 1-naftolat de sodiu în soluţie apoasă şi fosgen în soluţie toluenică [1].

Cloroformiatul se separă cu stratul toluenic şi poate fi utilizat direct la condensare cu monometilamină. Se ridică astfel mai multe probleme, legate de cunoaşterea conţinutului de 1-naftilcloroformiat şi de stabilirea în timp, asociată şi cu prezenţa de acid clorhidric rămas din reacţie sau provenit din descompunerea cloroformiatului.

La prima vedere, simpla hidroliză apos-alcalină cu scindarea clorului labil:

$$R-OCOCl + OH^- \rightarrow Cl^- + R-OH + CO_2 \quad (1)$$

ar permite determinarea cloroformiatului, cu condiţia scăderii acidului clorhidric liber corespunzător. Dacă hidroliza respectivă se produce uşor, determinarea ionului clor întîmpină o serie de greutăţi atît la titrarea cu indicator, cît mai ales la titrarea potenţiometrică, din cauza resturilor organice fenolice ce se oxidează. În afară de aceste constatări, la adăugarea soluţiei de $AgNO_3$ se produc şi precipitări influenţate şi de *p*H-ul soluţiei de titrat. Încercări de distrugere sau izolare a acestor răşini introduc surse suplimentare de erori şi nici nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Reactivitatea cloroformiaţilor, similară clorurilor acide, permite ca cu ajutorul aminelor corespunzătoare, în special monometilamina, să se obţină carbamaţii respectivi în condiţii practic cantitative. Modul de realizare a reacţiei este identic cu formarea ureelor disubstituite la dozarea izocianaţilor, în special aromatici, cu amine. În literatură se descrie dozarea izocianaţilor cu *n*-butilamină, urmată de dubla retitrare acidimetrică a excesului de amină; alte variante sînt bazate pe acelaşi principiu [2—7]. Drept amină pentru reacţia cu cloroformiaţi s-a luat în considerare dietilamina, care în soluţie de dioxan prezintă o volatilitate suficient de redusă (p.f. = 55,5°C 759 mm), s-a adoptat parţial tehnica analitică de la determinarea izocianaţilor.

Aceasta constă din tratarea probei de izocianat în dioxan cu amina respectivă în exces, urmată de dubla retitrare a acidului clorhidric, adăugat în exces pentru legarea excesului de amină. În cazul cînd proba conţine şi acid clorhidric liber, atunci o extracţie cu apă la temperatură scăzută în condiţiile prescrise permite determinarea acestuia fără a afecta stabilitatea cloroformiatului; eventualul fosgen liber se determină tot ca acid clorhidric.

Titrarea excesului de amină se realizează cu acid clorhidric, concentraţia ionilor de hidrogen [8] fiind calculată din relaţia:

$$[H^+]^2 + [H^+]K_A - cK_A = 0,$$

unde:

c este concentraţia molară, considerată 10^{-1};

$$K_A = \frac{P_{H_2O}}{K_{DEA}} = 1{,}042 \cdot 10^{-11};$$

P_{H_2O} — produsul ionic al apei;

$K_{DEA} = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$ (25°C) — constanta de disociere a dietilaminei.

La *p*H-ul calculat de 5,93 corespunde indicatorul mixt pe bază de roşu de metil + albastru de metilen, alegînd virajul la *p*H maxim.

Reacţia de bază în cazul de faţă este:

$$R-OCOCL + 2\,NH(C_2H_5)_2 \rightarrow R-OCON(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl. \quad (2)$$

În cazul determinării cloroformiaţilor se ridică însă o serie de probleme, legate de stabilitatea carbamatului obţinut în prezenţă de exces de amină, care poate duce la formarea de uree disubstituită conform reacţiei:

$$R-OCON(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 \rightarrow R-OH + \begin{matrix} N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO \\ | \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad (3)$$

sau în prezenţă de acid mineral:

$$R-OCON(C_2H_5)_2 + HCl + H_2O \rightarrow R-OH + NH(C_2H_5)_2HCL + CO_2 \quad (4)$$

Pentru a verifica cele două posibilități de interferență s-a preparat N,N-dietil-l-naftilcarbamat cu care s-au verificat interferențele respective.

Reactivi necesari:

— Dietilamină p. a. soluție 0,2 M în dioxan anhidru p. a. purificat suplimentar.
— Dioxan p. a. anhidru purificat suplimentar după un procedeu descris în literatură [9].

Dioxanul p.a. se trece într-un balon uscat și se fierbe 12 ore cu 10—15 g sodiu metalic. Această operație de purificare este suficientă, dacă după intervalul de timp indicat mai rămîne o parte din sodiu metalic care nu a intrat în reacție. Dacă s-a consumat însă tot sodiul, este necesar să se mai adauge sodiu și să se continue fierberea. Dioxanul astfel tratat se distilă pe coloană, evitînd accesul umidității din atmosferă.

— Acid clorhidric p. a. soluție 0,1 N.
— Hidroxid de sodiu p. a. soluție 0,1 N în apă.
— Acid sulfuric p. a. soluție apoasă 1 : 3.
— Azotat de argint p. a. soluție 0,1 N în apă.
— Apă distilată saturată cu dizolvantul probei (exemplu — toluen).
— Indicator mixt format din volume egale de soluție 0,2% roșu de metil și soluție alcoolică 0,1% albastru de metilen.

Modul de lucru

a. Pentru determinarea globală a cloroformiatului și a acidului clorhidric:

Se cîntăresc aproximativ 2 g de probă de analizat și se completează la semn în dioxan anhidru, în balon cotat de 50 ml. Din acest balon se ia o parte alicotă de 5 ml și se trece într-un balon indice iod de 250—300 ml, care conține 5 ml de soluție de dietilamină 0,2 m. Se agită conținutul din cînd în cînd, timp de 15 min, apoi se introduc 50 ml de apă distilată, 5—7 picături indicator mixt și 15 ml de soluție HCl 0,1 n. În continuare, după omogenizarea amestecului se titrează excesul de acid clorhidric cu soluție de NaOH 0,1N. În paralel se execută o probă martor în aceleași condiții cu 5 ml de dioxan.

b. Pentru determinarea acidului clorhidric liber:

Se măsoară cu pipeta 100 ml de apă distilată, saturată în prealabil cu dizolvantul probei, se răcește apoi pe gheață la 0°C și se adaugă aproximativ 3 g de probă din soluția de cloroformiat tehnic, cîntărit exact. Amestecul se agită pe gheață 2—5 min cu un agitator mecanic.

Se separă cloroformiatul prin centrifugare sau filtrare, eliminînd primele porțiuni de filtrat. Din filtratul adus la temperatura camerei se iau 50 ml, se acidulează cu acid sulfuric 1 : 3 (indicator hîrtie Congo) și se titrează potențiometric cu soluție de azotat de argint 0,1 N.

Calculul se face cu următoarele relații:

$$\% \text{ HCl liber} = \frac{a \cdot f_1 \cdot 0{,}0036465 \cdot \frac{10}{5} \cdot 100}{g} = \frac{2a \cdot f_1 \cdot 0{,}36465}{g}$$

$$\% \, R \text{ — cloroformiat} = (c - c')\, f_2 - \frac{100}{50} a f_1 \cdot \frac{G}{g} \cdot \frac{A}{2 \cdot 10\,000} \cdot \frac{50}{5} \cdot \frac{100}{G} = (c - c') f_2 - 2 a f_1 \frac{G}{g} \cdot \frac{A}{20\,G}$$

în care:

a reprezintă ml de soluție de azotat de argint 0,1 N, cu factor f_1 utilizați la titrarea HCl liber;
c — ml de soluție hidroxid de sodiu 0,1 N cu factor f_2 utilizați la titrarea probei de R — cloroformiat;
c' — idem pentru proba martor;
g — greutatea, în grame, a probei pentru determiminarea acidului clorhidric liber;
G — greutatea, în grame, a probei pentru determinarea R — cloroformiatului;
A — masa moleculară a R — cloroformiatului.

Rezultate și discuții

Pentru stabilirea timpului necesar extragerii în apă a întregii cantități de acid clorhidric și fosgen s-au preparat soluții de acid clorhidric și fosgen în toluen (1% HCl, 1,5% CCl_2) și s-a stabilit că un timp de cinci minute de agitare mecanică este suficient pentru a le extrage integral în apă la ~ 0°C.

De asemenea, pentru a se vedea dacă există posibilitatea ca în aceste condiții (0°C, 5 min de agitare) cloroformiatul să interfere prin descompunere, s-a verificat stabilitatea acestuia în apă la diverse temperaturi.

Încercările de stabilitate s-au efectuat folosind o soluție concentrată de cloroformiat de fenil (93%), precum și o soluție de concentrații uzuale (20—25%) în doi dizolvanți diferiți.

Din rezultatele prezentate în figura 1 reiese că stabilitatea cea mai ridicată o are soluția de 23% cloroformiat în toluen (0,78% HCl după 1 oră de agitare la 0°C), iar stabilitatea cea mai mică o are cloroformiatul de 93% (2,35% HCl după 1 oră de agitare la 0°C și 4,5% după 30 min la 25°C).

Pe baza datelor redate s-a stabilit modul de lucru prezentat anterior.

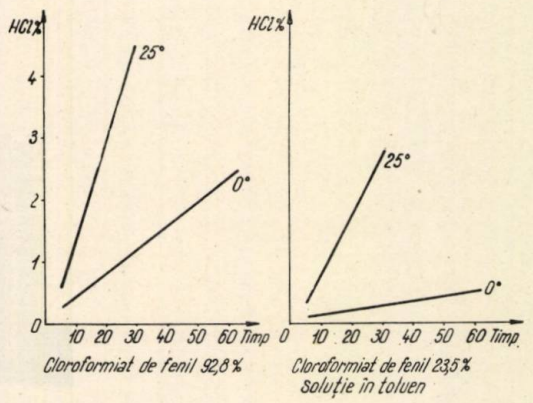


Fig. 1

Pentru a determina măsura în care interferă excesul de dietilamină existent înainte de adăugarea acidului clorhidric s-au executat o serie de probe în condițiile modului de lucru descris, cu diverse cantități în exces de dietilamină înlocuind cloroformiatul cu N,N-dietil-1-naftilcarbamat (DNC). Rezultatele expuse în tabela 1, confirmă că la temperatura pînă la 30°C nu se produce reacția de descompunere (3).

Tabela 1

DNC g în 5 ml dioxan	Soluție DEA 0,2 M ml	HCl 0,1 N ml	NaOH 0,1 N ml	
			probă	martor
0,2402	2	25	20,4	20,4
	5	25	15,0	15,0
	8	30	14,45	14,50
	10	35	15,65	15,55
	15	45	16,35	16,35
	10	35	15,60	15,55
	8	30	14,45	14,45
	15	45	16,35	16,35

Acțiunea acidului clorhidric conform reacției (4) este de asemenea neînsemnată, deoarece, la diferite adaosuri de acid clorhidric 0,1 N la probe de soluții N, N-dietil-1-naftilcarbamat în dioxan, după 5 min acesta se retitrează integral, după cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

DNC g în 5 ml dioxan	HCl 0,1 N ml	NaOH 0,1 N ml	
		probă	martor
0,2 0007	15	16,30	16,30
	15	16,25	16,35
	10	11,00	11,05

Verificările dozărilor de cloroformiați au fost efectuate cu fenilcloroformiat și 1-naftilcloroformiat proaspăt, preparate și păstrate sub atmosferă de azot. Rezultatele prezentate în tabela 3 arată că precizia

Tabela 3*

Nr. crt.	Cloroformiat		Concentrația soluției, %	Eroarea absolută, %	Eroarea relativă, %
	luat în analiză, g	determinat, g			
1	0,5459	0,5461	100,0	0,0002	0,03
2	0,5347	0,5342	100,0	0,0006	0,09
3	0,8291	0,8237	92,8	0,0054	0,64
4	1,1798	1,1655	50,0	0,0143	1,21
5	0,5867	0,5945	23,0	0,0078	1,32
6	0,5112	0,5040	23,0	0,0072	1,40
7	0,7452	0,7503	35,0	0,0051	0,70
8	0,7422	0,7341	35,0	0,0081	1,09

* Probele de la 1—6 inclusiv au fost efectuate cu cloroformiat de fenil, diluțiile din produsul pur fiind făcute în toluen. Probele 7—8 au fost executate cu cloroformiat de alfa naftil soluție toulenică de 89,3%.

metodei propuse pentru determinarea cloroformiatului este foarte bună. Pentru produsul etalon de concentrație maximă, eroarea relativă se menține sub 0,10%. Creșterea erorii relative pînă la valori ce depășesesc 1% are loc cu mărirea diluției și se datorește în special pierderilor de solvent în timpul analizei. Pentru micșorarea la maximum a acestor erori se recomandă să se lucreze la 0°C cu fiole de cîntărire cu dop rodat.

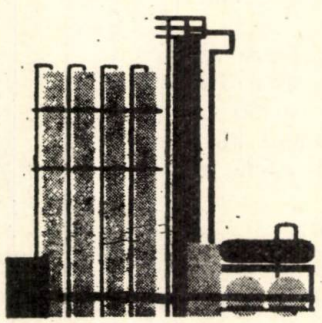
Concluzii

— S-a stabilit o metodă titrimetrică de analiză a arilcloroformiaților în prezență de acid clorhidric liber și eventual fosgen.

— Metoda se poate aplica practic pentru orice diluție, inclusiv concentrații ridicate.

Bibliografie

1. Lambrech, J. A. Brevet S.U.A. 2 903 478 din 8 sept. 1959.
2. Müller, E. În: Methoden der organischen Chemie (Houben — Weyl), Band II. Analytische Methoden, Stuttgart Edit. Georg Thieme, 1953, p. 5—55.
3. Siggia, S. În: Quantitative Organic Analysis via functional Groups ed. 2-a, — New-York, London, Edit. J. Wyley, Ed. Champan and Hall — 1954, p. 152.
4. Siggia, S. În: Ing. Eng. Chem., Anal. Ed., 20, 1948, p. 1 084.
5. Siefken, W. În: Liebig's Ann. der Chemie, 562, 1949, p. 100.
6. Lowen, W. K. și Backer, H. M. În: Anal. Chem. 9, 1952, p. 1 475.
7. Joung, H. J. și Gartner, W. A. În: Anal. Chem. 5, 1953, p. 1 475.
8. Kolthoff, I. M., Elving P. J. și Sandell, E. B. În: Treatise on analytical Chemistry, part. I, Theory and Practice, I, The Interscience Encyclopedia 1959, New York, p. 448.
9. Herout, V., Keil, B., Protiva, M., Hudlicky, Ernest, I. și Gutt, J. În: Tehnica lucrărilor de laborator în chimia organică, traducere din l. cehă, București, Edit. tehnică — 1959, p. 619.



Tiberiu László

APARAT PENTRU ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE ŞI PE GEL

Obiectivul care s-a avut în vedere în primul rînd la conceperea acestui aparat a fost construirea, din materiale relativ uşor procurabile, a unei camere umede, care să asigure o manevrare mai uşoară, mai expeditivă şi totodată posibilităţi de întreţinere şi de curăţire mai bune faţă de tipurile accesibile de provenienţă industrială. Totodată, s-a urmărit şi asigurarea unei utilizări cît mai multilaterale în electroforeză pe hîrtie, pe geloză, pe gel de amidon şi pe poliacrilamidă, dispozitivul fiind adaptabil şi pentru suporturi de diferite dimensiuni.

Dispozitivul de bază are o capacitate de opt benzi, cu o lăţime pînă la 40 mm, şi se compune din camera umedă propriu-zisă, care serveşte şi ca baie de apă de temperare, două jgheaburi cu trei compartimente pentru soluţia tampon şi electrod, o ramă pentru fixarea benzilor, compusă dintr-o parte inferioară şi una superioară, doi electrozi şi un termometru.

Camera umedă, jgheaburile şi rama au fost confecţionate din plăci stiplex transparente de o grosime de 6 mm. Pentru a putea realiza reglarea temperaturii, în camera umedă poate fi pusă în circulaţie apă termostatată.

Rama şi jgheaburile pot fi fixate stabil şi cu o singură mişcare în camera umedă propriu-zisă. Construcţia ramei permite aşezarea benzilor în afara camerei, atît în stare umedă cît şi uscată, paralel şi la intervale egale, fără dispozitive ajutătoare.

Pentru fixarea benzilor de hîrtie pe ramă în poziţie întinsă se introduce în cadrul acesteia — pe durata acestei operaţiuni — o placă melaminată sau stiplex, de dimensiuni corespunzătoare.

În partea de jos a camerei umede propriu-zise se găsesc două orificii pentru circularea apei de termostatare şi locaşuri-suporturi pentru jgheaburi şi ramă. Pe capacul camerei sînt două orificii pentru electrozi, unul pentru termometru de control şi 8 pentru aplicarea probelor pe benzi, respectiv pentru aerisire la nevoie. Acestea din urmă pot fi închise cu o placă glisantă.

Electrozii au fost confecţionaţi din cărbune (de exemplu electrozi de crăiţuire de la sudura electrică sau din pile de telefoane, respectiv baterii) şi au fost introduşi în tuburi de sticlă închise la un capăt cu o placă de sticlă poroasă (de exemplu, cilindru de filtrare Jena GO sau GOO). În felul acesta se realizează, pe de o parte, un contact bun cu electrolitul, iar pe de altă parte, se împiedică impurificarea soluţiei tampon în urma „efectelor de electrod".

Este recomandabilă utilizarea acelor electrozi de cărbune care au fost arşi în procesul tehnologic la 1 300—1 400°C şi din care soluţia tampon să extragă în cursul electroforezei în măsură cît mai mică produsele de descompunere de culoare brună foarte fin divizate, care prin difuziune ar putea s-o impurifice în toată masa ei.

Posibilitatea impurificării soluţiei tampon de către substanţele puse în libertate din cauza „efectului de electrod" este redusă şi prin împărţirea jgheabului într-un compartiment de electrod şi două compartimente paralele, longitudinale. Soluţia tampon comunică în felul acesta indirect între compartimentul electrodului şi cel în care se introduce capătul benzilor de hîrtie prin intermediul celui de-al doilea compartiment longitudinal (prin două orificii: *a* şi *b*, fig. 3). Orificiul *a* se găseşte în partea superioară a peretelui de despărţire între compartimentul electrodului şi cel intermediar, iar orificiul *b* este plasat în partea de jos a peretelui de despărţire între compartimentul intermediar şi cel pentru benzile de hîrtie.

S-a confecţionat şi o pereche de electrozi din bare de silită rupte, folosite la cuptoarele electrice de laborator (de exemplu KO 14). În acest caz este evitată şi mai mult impurificarea soluţiei tampon de către substanţele de descompunere care pot apare la unii electrozi de cărbune.

Electrozii de silită pot fi folosiţi la o bună parte a soluţiilor tampon mai uzuale; la cîteva variante, în schimb, trebuie verificată rezistenţa chimică a electrozilor (de exemplu în cazul sistemelor tampon care conţin ioni de Cl^-, NH_4^+, Na^+).

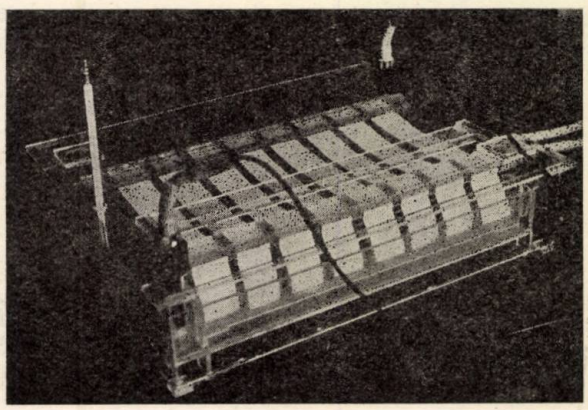


Fig. 1. Dispozitivul de bază al aparatului.

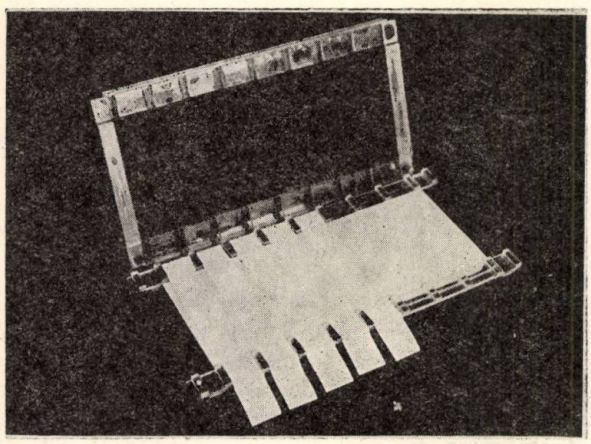


Fig. 2. Fixarea benzilor de hîrtie în ramă-suport.

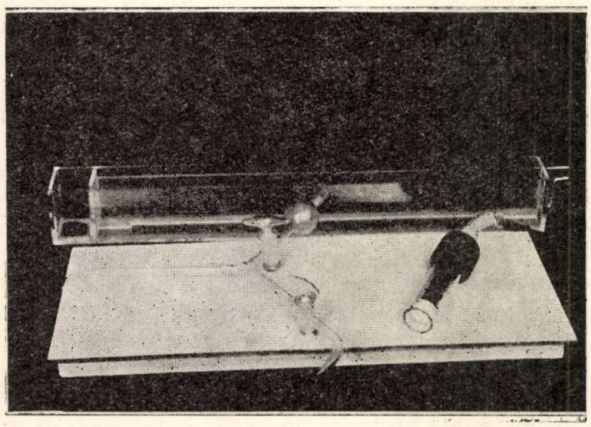


Fig. 3. Jgheab pentru electrolit, placă pentru fixarea benzilor de hîrtie în poziţie întinsă, electrod, sifon pentru egalarea nivelelor soluţiei tampon în jgheaburi:

a — orificiu de comunicare între compartimentul electrodului şi cel intermediar; *b* — orificiu de comunicare între compartimentul intermediar şi compartimentul cu benzi de hîrtie.

Electrozii sînt introduşi în dispozitiv prin orificiile de pe capac, pe care se sprijină cu ajutorul unor inele de cauciuc. Nivelul uniform al soluţiei tampon în cele două jgheaburi se asigură cu ajutorul unui sifon de sticlă prevăzut cu două robinete. Pentru gel de amidon servesc jgheaburi de 22 cm lungime, lăţime de 2, 3 sau 4 cm şi înălţime de 3—6 mm, după caz.

În cazul suportului geloză pe plăci de sticlă şi gel de amidon în jgheaburi de stiplex, pînă la lăţimea de 4 cm, se poate folosi rama care serveşte şi pentru benzile de hîrtie. Pentru alte dimensiuni sau forme speciale de suport se pot folosi în acelaşi dispozitiv rame diferite.

Camera umedă se aduce în poziţie orizontală cu ajutorul unei măsuţe cu picioare reglabile.

Necesarul în soluţie tampon: 900 ml. Greutatea camerei umede complete cu electrozi este 4,5 kg, iar dimensiunile exterioare 51 × 35 × 11 cm.

Dispozitivul prezintă posibilităţi de adaptare şi pentru cromotografie pe hîrtie, pe strat subţire, sau pentru electrocromatografie, servind şi pentru formele bidimensionale. În aceste cazuri va fi confecţionat dintr-un material care nu este atacat de solvenţii folosiţi.

Dimensiunile benzilor de hîrtie în cazul electroforezei pe hîrtie sînt în aşa fel alese ca electroforegramele să poată fi evaluate cu integratorul fotoelectric Zeiss Jena tip ERI 10.

Ca sursă de curent continuu serveşte redresorul-stabilizator Tesla BS 275, care a fost construit pentru scopurile laboratoarelor de electrotehnică şi electronică şi care aici şi-a găsit încă o utilizare în plus. El poate să furnizeze un curent continuu pînă la 100 mA, de o tensiune pînă la 600 V. Pentru reglarea curentului la tensiunile dorite, aparatul a mai fost completat cu o rezistenţă reglabilă.

Imaginea în ansamblu a camerei umede, a elementelor componente şi a accesoriilor este redată în figurile 1, 2 şi 3.

Aparatul de electroforeză descris a fost comparat cu aparatul de electroforeză pe hîrtie Zeiss Jena, care este un tip mai perfecţionat şi răspîndit în laboratoarele de biochimie şi clinice, precum şi cu aparatul tip AKE 141, fabricaţie R.D.G., care a fost prevăzut de fabrică cu electrozi de cărbune în jgheab cu două compartimente şi la care după maximum două utilizări soluţia tampon este complet impurificată în urma „efectului de electrod".

Pe lîngă faptul că în bună parte atinge parametrii tehnici ai aparatelor amintite, produse de uzine specializate, prezintă următoarele avantaje:

— Poate fi confecţionat la un preţ de cost redus şi relativ uşor. Nu necesită materiale greu procurabile.

— Poate fi uşor curăţat şi întreţinut.

— Construcţia electrozilor de cărbune, respectiv utilizarea electrozilor de silită asigură evitarea impurificării soluţiei tampon, atingîndu-se în privinţa aceasta practic nivelul electrodului de platină.

— Poate fi folosit multilateral, atît în ce priveşte metoda utilizată (felul şi forma suportului electroforegramei), cît şi în ce priveşte tensiunea şi intensitatea curentului continuu.

C. Dumitru

DETERMINAREA NECESARULUI DE PERSONAL TEHNICO-ADMINISTRATIV CU AJUTORUL METODEI CELOR MAI MICI PĂTRATE

În scopul organizării științifice a muncii și pentru o folosire mai judicioasă a personalului pe fiecare loc de muncă, în ultimii ani, în activitatea de normare a muncii și îndeosebi pentru stabilirea unor normative de personal, au început să se aplice o serie de metode matematice.

Astfel, pentru prelucrarea datelor obținute din măsurătorile efectuate în vederea determinării gradului de influență a factorilor asupra consumului de timp de muncă se pot folosi trei metode:

— metoda grafico-analitică;
— metoda celor mai mici pătrate;
— metoda corelației multiple.

Fiecare din aceste trei metode prezintă avantaje și dezavantaje și, neavînd aplicabilitate generală, trebuie să se aleagă pentru o anumită situație metoda corespunzătoare.

În materialul de față ne vom referi la metoda celor mai mici pătrate. Aplicarea acestei metode de elaborare a normativelor de muncă permite stabilirea cu precizie a relațiilor de dependență, care indică consumul de timp de muncă în raport cu factorii care influențează aceste consumuri.

Metoda celor mai mici pătrate prezintă dezavantajul că nu arată forma relației care exprimă curba normativă (liniară, hiperbolică, parabolică etc.), ea scoțînd în evidență numai valorile probabile ale constantelor și exponenților care intră într-o relație.

Determinarea unor valori ale constantelor și exponenților funcțiilor trebuie să exprime dependența dintre consumul de timp de muncă și factorii de influență în așa fel, încît suma pătratelor abaterilor valorilor rezultate din măsurători ale funcției y față de valorile corespunzătoare ale funcției $\bar{y}$ calculate, să fie minimă, adică:

$$\sum_{i=1}^{n} (y - \bar{y})^2 = \text{minim.} \tag{1}$$

Punîndu-se condiția ca această sumă să fie minimă, se obține un sistem de ecuații normale, din a căror rezolvare se determină valorile constantelor și exponenților funcției respective.

Cînd curba construită ca rezultat al măsurătorilor efectuate poate fi ajustată printr-o dreaptă, între variabila dependentă y și variabila independentă x există o dependență liniară de forma:

$$y = ax + b. \tag{2}$$

În cazul dependenței liniare, condiția ca suma pătratelor abaterilor de la punctul înscris pe grafic la curba normativă să fie minimă, se exprimă astfel:

$$\sum_{i=1}^{n} [y-(ax+b)]^2 = \text{minim.} \tag{3}$$

Funcția $f = \sum_{i=1}^{n} [y-(ax+b)]$ este minimă dacă derivatele parțiale în raport cu a și b:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial a} &= \sum_{i=1}^{n} 2[y-(ax+b)]\cdot x \\ \frac{\partial f}{\partial a} &= \sum_{i=1}^{n} 2\,[y-(ax+b)]\cdot 1 \end{aligned} \tag{4}$$

sînt egale cu 0:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n} 2[y-(ax+b)]\cdot x &= 0 \\ \sum_{i=1}^{n} 2\,[y-(ax+b)]\cdot 1 &= 0 \end{aligned} \tag{5}$$

Efectuînd calculele, se obține sistemul de ecuații normale al metodei celor mai mici pătrate:

$$\begin{aligned} bn + a\sum_{i=1}^{n} x_i &= \sum_{i=1}^{n} y_i \\ b\sum_{i=1}^{n} x_i + a\sum_{i=1}^{n} x_i^2 &= \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \end{aligned} \tag{6}$$

Rezolvînd sistemul de ecuații de mai sus, se obține:

$$\begin{aligned} a &= \frac{n\,\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{n\,\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \\ b &= \frac{\Sigma x_i^2\,\Sigma y_i - \Sigma x_i \Sigma x_i y_i}{n\,\Sigma x^2_i - (\Sigma x_i)^2} \end{aligned} \tag{7}$$

În cazul unei dependențe hiperbolice între consumul de timp de muncă și factorii de influență, relația de dependență are forma:

$$y = \frac{a}{x} + b. \tag{8}$$

Se ia ca variabilă independentă $\frac{1}{x}$, în loc de x,

iar ecuațiile normale (relația 6) capătă forma:

$$\begin{aligned} bn + a\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{x_i}\right) &= \sum_{i=1}^{n} y_i \\ b\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{x_i} + a\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{x_i}\right)^2 &= \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{x_i}\right)\cdot y_i \end{aligned} \tag{9}$$

$$a = \frac{n\Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)y_i - \Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)\Sigma y_i}{n\Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)^2 - \Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)^2} \tag{10}$$

$$b = \frac{\Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)^2\Sigma y_i - \Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)\Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)y_i}{n\Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)^2 - \Sigma\left(\frac{1}{x_i}\right)^2}.$$

În cazul unei dependențe liniare la care consumul de timp de muncă depinde concomitent de doi factori de influență x și z, formula de dependență generală este:

$$y = ax + bz + c. \tag{11}$$

Pentru ca suma pătratelor abaterilor de la punctele înscrise pe grafic la curba normativă să fie minimă, trebuie asigurată condiția:

$$\sum_{i=1}^{n}[y - (ax + bz + c)]^2 = \text{minim.} \tag{12}$$

Derivînd în raport cu a, b și c și anulînd derivatele parțiale, se obține sistemul:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n} 2[y - (ax + bz + c)]\cdot x &= 0 \\ \sum_{i=1}^{n} 2[y - (ax + bz + c)]\cdot z &= 0 \\ \sum_{i=1}^{n} 2[y - (ax + bz + c)]\cdot 1 &= 0 \end{aligned} \tag{13}$$

Efectuînd calculele dintre paranteze, se obține sistemul de ecuații normale al metodei celor mai mici pătrate:

$$\begin{aligned} nc + a\sum_{i=1}^{n} x_i + b\sum_{i=1}^{n} z_i &= \sum_{i=1}^{n} y_i \\ c + \sum_{i=1}^{n} x_i + a\sum_{i=1}^{n} x_i^2 + b\sum_{i=1}^{n} x_i z_i &= \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \\ c + \sum_{i=1}^{n} z_i + a\sum_{i=1}^{n} x_i z_i + b\sum_{i=1}^{n} z_i^2 &= \sum_{i=1}^{n} y_i z_i. \end{aligned} \tag{14}$$

Rezolvînd sistemul cu ajutorul metodei lui Cramer, se obține:

$$a = \frac{\Delta k}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} n & \Sigma y_i & \Sigma z_i \\ \Sigma x_i & \Sigma x_i y_i & \Sigma x_i z \\ \Sigma z_i & \Sigma y_i z_i & \Sigma z_i^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} n & \Sigma x_i & \Sigma z_i \\ \Sigma x_i & \Sigma x_i^2 & \Sigma x_i z_i \\ \Sigma z_i & \Sigma x_i z_i & \Sigma z_i^2 \end{vmatrix}} \tag{15}$$

în care,

ΔK reprezintă determinantul caracteristic al fiecărei necunoscute;

Δ — determinantul principal

În același mod se determină:

$$b = \frac{\begin{vmatrix} n & \Sigma x_i & \Sigma y_i \\ \Sigma x_i & \Sigma x_i^2 & \Sigma x_i y_i \\ \Sigma z_i & \Sigma x_i z_i & \Sigma y_i z_i \end{vmatrix}}{\Delta} \tag{15a}$$

și

$$c = \frac{\begin{vmatrix} \Sigma y_i & \Sigma x_i & \Sigma z_i \\ \Sigma x_i y_i & \Sigma x_i^2 & \Sigma x_i z_i \\ \Sigma y_i z_i & \Sigma x_i z_i & \Sigma z_i^2 \end{vmatrix}}{\Delta}. \tag{15b}$$

Pentru exemplificare se prezintă un model de calcul privind stabilirea normativului de personal pentru funcția de contabil materiale în una din unitățile aparținînd Direcției generale a fibrelor chimice. În acest caz, necesarul de contabili depinde de 2 factori principali de influență, și anume:

— numărul de materiale (loturi) intrate în fabrică;

— numărul de materiale (loturi) plecate de la magazie în secțiile productive.

$$x_{max} = 2\,500 \qquad z_{max} = 450$$

$$x_{min} = 100 \qquad z_{min} = 50$$

Intervalele dintre valorile la care este necesar a se efectua măsurători se calculează pe baza relației generale:

$$H = \frac{A_{max} - A_{min}}{n - 1},$$

în care:

H este intervalul între două valori ale factorului de influență;

A_{max} — valoarea maximă a factorului de influență;

A_{min} — valoarea minimă a factorului de influență;

n — numărul de termeni ai factorului de influență.

Numărul de termeni ai factorilor de influență se calculează pe baza relației:

$$n = \sqrt{\frac{x_{max}}{x_{min}}} + 3$$

astfel:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{x_{max}}{x_{min}}} + 3 = \sqrt{\frac{2\,500}{100}} + 3 = 8 \\ n &= \sqrt{\frac{z_{max}}{z_{min}}} + 3 = \sqrt{\frac{450}{50}} + 3 = 6. \end{aligned} \tag{16}$$

Ținînd constant numărul de materiale plecate din magazie către secțiile productive (1 129) și variind numărul de materiale care intră în fabrică și invers ($x = 210$) pe baza măsurătorilor efectuate, au rezultat următoarele valori al numărului de personal:

$$\begin{aligned} H &= \frac{A_{max} - A_{min}}{n - 1} \\ H &= \frac{z_{max} - z_{min}}{n - 1} = \frac{2\,500 - 100}{8 - 1} = 343 \\ H &= \frac{x_{max} - x_{min}}{n - 1} = \frac{450 - 50}{6 - 1} = 80 \end{aligned} \tag{17}$$

$H_1 = 100$
$H_2 = 443$
$H_3 = 786$
$H_4 = 1\,129$
$H_5 = 1\,472$
$H_6 = 1\,815$
$H_7 = 2\,158$
$H_8 = 2\,500$

$H_1 = 50$
$H_2 = 130$
$H_3 = 210$
$H_4 = 290$
$H_5 = 370$
$H_6 = 450$

Tabela 1

z	50	130	210	290	370	450
Nc(y)	1,8	2,1	2,3	2,7	3,2	3,4

Tabela 2

x	100	443	786	1 129	1 472	1 815	2 158	2 500
Nc(y)	1,7	2,0	2,3	2,5	2,8	3,2	3,5	3,8

Pe baza valorilor rezultate din măsurători şi a relaţiilor 15, 15*a* şi 15*b* s-a rezolvat sistemul de ecuaţii cu ajutorul determinanţilor.

Cu ajutorul valorilor *x*, *z*, şi *y* rezultate din tabelele 1 şi 2 s-au calculat valorile *xy*, *xz*, *zy*, x^2 şi z^2 în tabela 3, care apoi cu ajutorul relaţiilor 15, 15*a* şi 15*b*, a dus la rezolvarea sistemului de ecuaţii respectiv, rezultînd următoarele valori:

$$14c + 38{,}2a + 171{,}77b = 0{,}373$$
$$38{,}2c + 115{,}98a + 471{,}03b = 1{,}065$$
$$171{,}77c + 471{,}03a + 2\,611{,}45b = 5{,}055$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 14 & 38{,}2 & 171{,}77 \\ 38{,}2 & 115{,}98 & 471{,}03 \\ 171{,}77 & 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} = 14 \begin{vmatrix} 115{,}98 & 471{,}03 \\ 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} -$$

$$- 38{,}2 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 171{,}77 \\ 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} + 171{,}77 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 171{,}77 \\ 115{,}98 & 471{,}03 \end{vmatrix} =$$

$$= 14(115{,}98 \times 2\,611{,}45 - 471{,}03 \times 471{,}03) - 38{,}2\,(38{,}2 \times$$
$$\times\, 2\,611{,}45 - 171{,}77 \times 471{,}03) + 171{,}77\,(38{,}2 \times 471{,}03 -$$
$$- 171{,}77 \times 115{,}98) = 1\,134\,084 - 720\,031 - 331\,172 = 82\,881$$

$$\Delta c = \begin{vmatrix} 0{,}373 & 38{,}2 & 171{,}77 \\ 1{,}065 & 115{,}98 & 471{,}03 \\ 5{,}055 & 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} = 0{,}373 \begin{vmatrix} 115{,}98 & 471{,}03 \\ 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} -$$

$$- 1{,}065 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 171{,}77 \\ 471{,}03 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} + 5{,}055 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 171{,}77 \\ 115{,}98 & 471{,}03 \end{vmatrix} =$$

$$= 0{,}373\,(115{,}98 \times 2\,611{,}45 - 471{,}03 \times 471{,}03) - 1{,}065 \times$$
$$\times\,(38{,}2 \times 2\,611{,}45 - 171{,}77 \times 471{,}03) + 5{,}055\,(38{,}2 \times 471{,}03 -$$
$$- 171{,}77 \times 115{,}98) = 30\,215 - 20\,073 - 9\,751 = 391$$

$$\Delta a = \begin{vmatrix} 14{,}0 & 0{,}373 & 171{,}77 \\ 38{,}2 & 1{,}065 & 471{,}03 \\ 171{,}77 & 5{,}055 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} = 14 \begin{vmatrix} 1\,065 & 471{,}03 \\ 5{,}055 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} -$$

$$- \begin{vmatrix} 0{,}373 & 171{,}77 \\ 5{,}055 & 2\,611{,}45 \end{vmatrix} + 171{,}77 \begin{vmatrix} 0{,}373 & 171{,}77 \\ 1{,}065 & 471{,}03 \end{vmatrix} =$$

$$= 14\,(1{,}065 \times 2\,611{,}45 - 471{,}03 \times 5{,}055) - 38{,}2\,(0{,}373 \times$$
$$\times\, 2\,611{,}45 - 171{,}77 \times 5{,}055) + 171{,}77\,(0{,}373 \times 471{,}03 -$$
$$- 171{,}77 \times 1{,}065) = 5\,600 - 4\,049 - 1\,202 = 349$$

$$\Delta b = \begin{vmatrix} 14 & 38{,}2 & 0{,}373 \\ 38{,}2 & 115{,}98 & 1{,}065 \\ 171{,}77 & 471{,}03 & 5{,}055 \end{vmatrix} = 14 \begin{vmatrix} 115{,}98 & 1{,}065 \\ 471{,}03 & 5{,}055 \end{vmatrix} -$$

$$- 38{,}2 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 0{,}373 \\ 471{,}03 & 5{,}055 \end{vmatrix} + 171{,}77 \begin{vmatrix} 38{,}2 & 0{,}373 \\ 115{,}98 & 1{,}065 \end{vmatrix} =$$

$$14\,(115{,}98 \times 5{,}055 - 1{,}065 \times 471{,}03) - 38{,}2\,(38{,}2 \times 5{,}055 -$$
$$- 0{,}373 \times 471{,}03) + 171{,}77\,(38{,}2 \times 1{,}065 - 0{,}373 \times$$
$$\times 115{,}98) = 1\,184 - 644 - 446 = 94.$$

$$c = \frac{391}{82\,881} = 0{,}00475$$

$$a = \frac{349}{82\,881} = 0{,}421$$

$$b = \frac{94}{82\,881} = 0{,}0011$$

Tabela 3

Nr. crt.	*x*	*z*	*y*	*xy*	*xz*	*zy*	x^2	z^2
1	0,5	11,29	0,018	0,009	5,643	0,203	0,25	127,46
2	1,3	11,29	0,021	0,027	14,677	0,237	1,69	127,46
3	2,1	11,29	0,023	0,048	23,700	0,259	4,41	127,46
4	2,9	11,29	0,027	0,078	32,741	0,305	8,41	127,46
5	3,7	11,29	0,032	0,118	41,773	0,361	13,69	127,46
6	4,5	11,29	0,034	0,153	50,805	0,384	20,25	127,46
7	2,9	1,00	0,017	0,049	2,900	0,017	8,41	1,00
8	2,9	4,43	0,020	0,058	12,847	0,088	8,41	19,62
9	2,9	7,86	0,023	0,067	22,794	0,181	8,41	61,78
10	2,9	11,29	0,025	0,072	32,741	0,282	8,41	127,46
11	2,9	14,72	0,028	0,081	42,688	0,412	8,41	216,68
12	2,9	18,15	0,032	0,093	52,635	0,581	8,41	329,42
13	2,9	21,58	0,035	0,101	62,582	0,755	8,41	465,70
14	2,9	25,00	0,038	0,110	72,500	0,980	8,41	625,00
	38,2	171,77	0,373	1,065	471,03	5,055	115,98	2 611,45
	Σx	Σz	Σy	Σxy	Σxz	Σzy	Σx^2	Σz^2

Tabela 4

n	Σx_1	Σz	Σy	Tabelă de date
Σx	Σx^2	Σxz	Σxy	
Σz	Σxz	Σz^2	Σzy	
$\frac{n}{n}$	$\frac{\Sigma x}{n}$	$\frac{\Sigma z}{n}$	$\frac{\Sigma y}{n}$	Calcul de rangul „0“
Σx	$\Sigma x^2 - \Sigma x \cdot \Sigma \frac{\Sigma x}{n} = {}^0S_{11}$	$\Sigma xz - \Sigma x \cdot \Sigma \frac{\Sigma z}{n} = {}^0S_{12}$	$\Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma \frac{\Sigma y}{n} = {}^0S_{13}$	
Σz	$\Sigma xy - \Sigma z \cdot \Sigma \frac{\Sigma x}{n} = {}^0S_{21}$	$\Sigma z^2 - \Sigma z \cdot \Sigma \frac{\Sigma z}{n} = {}^0S_{22}$	$\Sigma zy - \Sigma z \cdot \Sigma \frac{\Sigma y}{n} = {}^0S_{23}$	
	${}^1S_{01} = \frac{\Sigma x}{n}$	$\frac{\Sigma z}{n} - {}^1S_{01} \cdot {}^1S_{12} = {}^1S_{02}$	$\frac{\Sigma y}{n} - {}^1S_{01} \cdot {}^1S_{13} = {}^1S_{03}$	Calcul de rangul „1“
	$\frac{{}^0S_{11}}{{}^0S_{11}} = {}^1S_{11}$	$\frac{{}^0S_{12}}{{}^0S_{11}} = {}^1S_{12}$	$\frac{{}^0S_{12}}{{}^0S_{11}} = {}^1S_{13}$	
	${}^0S_{21} = {}^1S_{21}$	${}^0S_{22} - {}^1S_{21} \cdot {}^1S_{12} = {}^1S_{22}$	${}^0S_{23} - {}^1S_{21} \cdot {}^1S_{13} = {}^1S_{23}$	
		${}^1S_{02} = {}^2S_{02}$	${}^1S_{03} - {}^2S_{02} \cdot {}^2S_{23} = {}^2S_{03}$	Calcul de rangul „2“
		${}^1S_{12} = {}^2S_{12}$	${}^1S_{13} - {}^2S_{12} \cdot {}^2S_{23} = {}^2S_{13}$	
		$\frac{{}^1S_{22}}{{}^1S_{22}} = {}^2S_{22}$	$\frac{{}^1S_{23}}{{}^1S_{22}} = {}^2S_{23}$	

${}^2S_{02} = a_0$; ${}^2S_{12} = a_1$; ${}^2S_{22} = a_2$

Tabela 4 a

4	47,0	121,5	61,0	Tabelă de date
47,0	778,5	1 953,85	1 076,50	
121,5	1 953,85	4 950,72	2 567,30	
1	$\frac{47,0}{4} = 11,75$	$\frac{121,5}{4} = 30,37$	$\frac{61}{4} = 15,25$	Calcul de rangul „0“
47,0	$778,5 - 47,0 \times 11,75 = 226,25$	$1\,953,85 - 47,0 \times 30,37 = 526,46$	$1\,076,50 - 47,0 \times 15,25 = 359,75$	
121,5	$1\,933,85 - 121,5 \times 11,75 = 506,23$	$4\,950,72 - 121,5 \times 30,37 = 1\,260,77$	$2\,567,30 - 121,5 \times 15,25 = 714,43$	
	11,75	$30,37 - 11,75 \times 2,327 = 3,03$	$15,25 - 11,75 \times 1,59 = -3,43$	Calcul de rangul „1“
	1	$\frac{516,46}{226,25} = 2,327$	$\frac{359,75}{226,25} = 1,59$	
	506,23	$1\,260,77 - 506,23 \times 2,327 = 81,78$	$714,43 - 506,23 \times 1,59 = -90,47$	
		3,03	$-3,43 - 3,03 \times (-1,106) = -0,08$	Calcul de rangul „2“
		2,327	$1,59 - 2,327 \times (-1,106) = 4,163$	
		$\frac{81,78}{81,78} = 1$	$\frac{-90,47}{81,78} = -1,106$	

$a_0 = -0,08$; $a_1 = -4,163$; $a_2 = -1,106$

Tabela 5

$a_0 = -0{,}08$
$a_1 = 4{,}163$
$a_2 = -1{,}106$

Nr. crt.	x	z	y	x^2	xy	z^2	zy	$a_1 x$	$a_2 z$	$y_c = a_0 + a_1 x + a_2 z$	$\delta = y - y_c$	$\delta_\otimes = \frac{100\,(y - y_c)}{y_c}$	$\delta_\otimes^2$
1	4,0	12,2	16,00	48,40	64,00	148,84	48,80	16,60	—13,40	3,10	—0,90	—29,0	841
2	4,5	13,2	20,25	59,40	27,00	174,24	79,20	18,70	—14,60	4,00	—2,00	—50,0	2 500
3	18,5	50,3	342,25	930,05	425,50	2 530,00	1 156,90	77,00	—55,60	2 130	—1,70	—8,0	64
4	20,0	45,8	400,00	916,00	560,00	2 097,64	1 282,40	83,20	—50,65	32,60	4,60	14,1	199
5	47,0	121,5	778,50	1 953,85	1 076,50	4 950,72	2 567,30	195,50	—134,25	61,00	0	101,1	3 604
6	Σx	Σz	Σy	Σy^2	Σxy	Σz^2	Σzy	$\Sigma a_1 x$	$\Sigma a_2 z$	Σyc	$\Sigma\delta$	$\Sigma\delta_\otimes$	$\Sigma\delta_\otimes^2$

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma\delta_\times^2}{N}} = \sqrt{\frac{3\,604}{4}} = 30\%$$

Relaţia de dependenţă a necesarului de personal pentru funcţia de contabil materiale faţă de cei doi factori este:

$$y = (0{,}00421 \cdot x) + (0{,}00089 \cdot z) + 0{,}13\,050.$$

Pe baza relaţiei se poate determina necesarul de contabili materiale pentru orice combinare între cei doi factori.

De menţionat că valorile lui x, z, şi y calculate în tabela 3 au fost reduse la scara 100 pentru uşurarea calculului.

Pentru unificarea normativelor stabilite de întreprinderi se foloseşte următorul sistem:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \Sigma y & \Sigma x & \Sigma z \\ \Sigma yx & \Sigma x^2 & \Sigma xz \\ \Sigma yz & \Sigma xz & \Sigma z^2 \end{vmatrix} \qquad \Delta_2 = \begin{vmatrix} n & \Sigma x & \Sigma y \\ \Sigma x & \Sigma x^2 & \Sigma xy \\ \Sigma z & \Sigma xz & \Sigma zy \end{vmatrix}$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} n & \Sigma y & \Sigma z \\ \Sigma x & \Sigma xy & \Sigma xz \\ \Sigma z & \Sigma yz & \Sigma z^2 \end{vmatrix} \qquad \Delta_3 = \begin{vmatrix} n & \Sigma x & \Sigma z \\ \Sigma x & \Sigma x^2 & \Sigma xz \\ \Sigma z & \Sigma xz & \Sigma z^2 \end{vmatrix}$$

Coeficienţii a_0, a_1 şi a_2 se calculează cu ajutorul următoarelor relaţii:

$$a_0 = \frac{\Delta_0}{\Delta}, \quad a_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta}, \quad a_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta}. \tag{18}$$

Modelul matematic pentru determinarea acestor necunoscute este prezentat în tabela 4, iar calculele matematice s-au efectuat în tabela 4*a*, rezultînd valorile:

$$a_0 = -0{,}08 \quad a_1 = 4{,}163 \quad a_2 = 1{,}106.$$

În tabela 4*a*, în baza valorilor x, z, şi y rezultate ca urmare a stabilirii normativelor în cele 4 întreprinderi, s-au calculat valorile xy, zy, xz, x^2 şi z^2 necesare calculelor din tabela 5; în continuarea tabelei 5 s-a calculat abaterea medie între valorile rezultate din cele 4 întreprinderi. Valorile normative unificate determinate pe baza influenţei mărimii celor doi factori diferă faţă de cele stabilite la nivelul întreprinderii astfel:

Întreprinderea	A — $y = 4$	$y_c = 3$
	B — $y = 6$	$y_c = 4$
	C — $y = 23$	$y_c = 21$
	D — $y = 28$	$y_c = 33$
	TOTAL 61	61

Abaterea medie (δ) rezultată este de 30%.

În general, pentru verificarea exactităţii calculelor se folosesc două metode, luîndu-se în considerare valorile care prezintă cea mai mică abatere.

Metoda aplicată în prezentul material poate fi aplicată şi la celelalte funcţii din cadrul personalului tehnico-administrativ.

Bibliografie

*** Broşura „Indicaţii metodologice generale de normare a muncii, 1965", C.S.M.S.

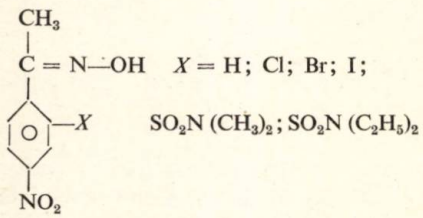
SCURTE COMUNICĂRI

N. Bodor, L. Fey şi A. Kövendi:

Structură şi reactivitate în seria nitrobenzenului substituit. Partea a V-a. Efectele *o*-substituenţilor asupra disocierii şi reducerii polarografice a *p*-nitroacetofenonoximiei

În lucrarea precedentă [1] s-au studiat efectele *p*-substituenţilor asupra disocierii *o*-nitroacetofenonoximei şi asupra reducerii polarografice a legăturii —C=N— din aceste oxime, în ambele cazuri constatîndu-se o bună aplicare a ecuaţiei Hammett.

Lucrarea prezentă a avut ca scop studierea analogă a oximelor izomere, adică a *p*-nitroacetofenonoximelor *o*-substituite, în vederea evaluării orto-efectelor. S-au studiat următoarele substanţe [2]:



Rezultate şi discuţii

Constantele de disociere au fost determinate conform metodei spectrofotometrice [3—6], bazate pe diferenţa dintre spectrele în UV ale formelor disociate (ioni de oximat) şi nedisociate. La calcule s-a folosit ecuaţia simplificată:

$$pK = pH_t - \log (D_a / D_b),$$

unde pH_t este caracteristic pentru tampon, în care oxima se disociază parţial (tampon NaOH—borat de sodiu).

D_a, D_b — diferenţa dintre E_1^1 în tampon şi în apă (forma nedisociată), respectiv în tampon şi în NaOH 0,1 N (în care oxima este complet disociată).

Raportul D_a/D_b a fost calculat la mai multe valori λ, destul de departe de punctele izobestice, pentru calcularea *pK*-lui folosind media acestor valori. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1 în care:

n reprezintă numărul de λ la care s-a calculat raportul D_a/D_b; $\Delta(D_a/D_b)$ — eroarea medie pătratică, calculată cu ajutorul formulei:

$$\Delta (D_a/D_b) = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_i^2}{n \cdot (n-1)}}$$

ε — diferenţa dintre media aritmetică şi valorile individuale.

Potenţialele de semiundă polarografice au fost determinate într-un tampon de acid acetic-acetat de sodiu (pH = 4,5). Reiese din datele obţinute că *o*-halogenii măresc aciditatea *p*-nitroacetofenonoximei, în concordanţă cu efectele lor cunoscute, în schimb grupările sulfonamidice o micşorează, probabil datorită unui efect steric puternic, care prin devierea grupării —C(CH$_3$)=NOH din structura plană influenţează şi conjugarea acestei grupări cu gruparea *p*-nitro. Această ultimă constatare este în concordanţă şi cu potenţialele de semiundă polarografice, *o*-sulfonamido-*p*-nitroacetofenonoximele reducîndu-se mai greu (la potenţiale mai negative), ca *p*-nitroacetofenonoxima. În schimb, la *o*-halogenderivaţi se constată unele anomalii: pe de o parte se reduc mai greu ca *p*-nitroacetofenonoxima, deşi sînt acizi mai tari, pe de altă parte diferenţa dintre potenţialele de semiundă ale acestor halogenderivaţi este mult mai mare decît diferenţa dintre constantele de substituent corespunzătoare. Acest fapt a fost semnalat de noi şi în cazul *p*-halogen-*o*-nitroderivaţiilor [1], precum şi în alte cazuri [7].

În consecinţă, se poate spune că ecuaţia Taft-Zuman [8, 9]

$$\Delta E_{1/2} = \rho_\pi \cdot \sigma_x$$

nu are o aplicabilitate generală, relaţia dintre constantele de substituent şi potenţialele de semiundă fiind influenţată în unele cazuri şi de complexitatea proceselor de reducere pe picătura de mercur (viteza proceselor de adsorbţie şi desorbţie pe picătura de mercur avînd un rol hotărîtor asupra valorii lui $E_{1/2}$).

Tabela 1

CONSTANTELE DE DISOCIERE ŞI POTENŢIALELE DE SEMIUNDĂ POLAROGRAFICE CARACTERISTICE LEGĂTURII —C=N— A *p*-NITROACETOFENONOXIMELOR *o*-SUBSTITUITE (pH_t = 10,55; t = 23°C)

Nr. crt.	X	n	D_a/D_b	$\Delta(D_a/D_b)$ %	pK	$E_{1/2}$ V
1	—H	12	0,575	1,7	10,79	1,01
2	—Cl	10	0,75	2,3	10,68	1,07
3	—Br	9	0,74	2,0	10,68	1,05
4	—I	8	0,78	2,0	10,66	1,03
5	—$SO_2N(CH_3)_2$	6	0,54	2,8	10,82	1,08
6	—$SO_2N(C_2H_5)_2$	6	0,50	2,0	10,85	1,08

1. Bodor, N., Fey, L. şi Kövendi A. În: Rev. Roumaine Chim., nr. 11, 1966, p. 421.
2. Kövendi, A. şi Kircz, M. În Chem. Ber., 97, 1964, p. 1 902.
3. Fischer, A., Rapper, D. A. şi Vaughan, J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 4 060.
4. Biggs, A. I. şi Robinson, R. A. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 389.
5. Purohit, D. N. şi Sogani, N. C. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 2 820.
6. Bodor, N., Fey, L. şi Kövendi, A. În: Rev. Roumaine Chim., nr. 11, 1966, p. 405.
7. Proszt, J., Györbiró, K. şi Cielszky, V. În: „Polarografia" Akadémia Kiadó, Budapest, 1964, p. 348.
8. Zuman, P. În: Collection Czech. Chem. Commun, nr. 25, 1960, p. 3 225.
9. Zuman, P. În: Collection Czech. Chem. Commun. nr. 25, 1960, p. 3 265.

L. Caton, E. Ciobanu şi A. Hîrtopeanu: **Asupra determinării plumbului din bronzuri cu peste 20% plumb**

Pentru determinarea plumbului atît din aliaje cît şi din alte produse sînt recomandate din ce în ce mai mult metodele complexometrice [1...12], a căror exactitate intră, aşa cum se arată în lucrările respective, în limita unor erori foarte mici. Nu însă toate metodele propuse se pot executa într-un timp scurt, aşa cum se impune în cazul unor aliaje, bronzuri sau alămuri, fapt care determină o limitare a întrebuinţării acestor metode.

Deoarece pentru producţie prezintă o importanţă deosebită stabilirea unei metode pentru determinarea rapidă a plumbului din bronzuri cu peste 20% plumb şi cum într-o altă lucrare [13] s-a fundamentat o metodă pentru determinarea complexometrică a plumbului în prezenţa unor ioni străini (Cu^{2+}, Sn^{4+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}), s-a luat în studiu această problemă pentru a stabili o metodă rapidă specială pentru asemenea bronzuri.

Metoda propusă de autori se bazează pe titrarea plumbului la pH 8—10 cu o soluţie EDTA m/50, în prezenţa negrului eriocrom *T* ca indicator. Cum soluţia de analizat conţine în afară de plumb ionii Cu^{2+} şi Sn^{4+} proveniţi din bronz, precum şi urme de ioni Fe^{3+} şi Zn^{2+} ca impurităţi, pentru a se evita interferenţa cu aceşti ioni, ei au fost mascaţi cu soluţie de cianură de potasiu, menţinînd pH-ul coborît cu soluţie tampon acid tartric-amoniac care maschează şi fierul. În lucrarea menţionată [13] s-a stabilit că plumbul se poate determina fără eroare chiar cînd Pb^{2+} şi Zn^{2+} se găsesc în soluţia de analizat în raportul 0,84: 12,94, deoarece complexul $[Zn(CN)_4]^{2-}$ este foarte stabil şi nu poate fi titrat decît după decomplexarea selectivă cu formaldehidă. În afară de aceasta se poate arăta că, în cazul unor bronzuri cu peste 20% Pb,

Tabela 1

Nr. determ.	Pb găsit, %	Pb conținut în aliaj, %	Eroare, %	Observații
1	23,85	23,63	+0,22	0,5159 g/100 ml
2	23,52		—0,11	5 ml de soluție de analizat
3	23,52		—0,11	2 ml de soluție tampon
4	23,85		+0,22	2 ml de soluție KCN
5	24,01		+0,38	
6	23,43		—0,20	0,5102 g/250 ml
7	23,43		—0,20	Aceleași cantități de soluții
8	23,68		+0,05	0,5051 g/250 ml
9	23,68		+0,05	aceleași cantități de sol.
10	23,77		+0,14	
11	23,62		—0,01	0,5184 g/500 ml
12	23,62		—0,01	aceleași cantități de sol
13	23,62		—0,01	
14	23,08		—0,55	
15	23,90		+0,27	0,5427 g/500 ml
16	23,90		+0,27	aceleași cantități de sol
17	23,63		±0	0,5427 g/500 ml
18	23,42		—0,21	20 ml de sol. de analizat
19	23,63		+0	2 ml de sol. tampon 2 ml de sol. KCN
20	23,68		+0,05	0,5008 g/500 ml
21	23,68		+0,05	20 ml de sol. de analizat
22	23,85		+0,22	aceleași cantități de sol
23	23,57		—0,06	0,6570 g/500 ml
24	23,73		+0,10	20 ml de sol. de analizat
25	23,57		—0,06	aceleași cantități de sol
$\bar{x} = 23,65$		23,63	+ 0,02	$\sigma = \pm 0,20$ $s = \pm 0,04$ $s\% = \pm 0,16$ Pb % = 23,65 ± 0,16

care ar conține pînă la 3% Zn, considerînd și constantele de instabilitate ale ionilor $[Pb(CN)_4]^{2-}$ ($K_{instab} = 5 \cdot 10^{-11}$) și $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ($K = 1,2.10^{-17}$), raportul între acești doi complecși este ca $5,8.10^7$: 1. Ca atare, plumbul poate fi determinat complexometric în prezența ionilor citați, fără ca dozarea să fie influențată de aceștia din urmă.

Metode de lucru

Pentru stabilirea metodei de lucru s-a utilizat un bronz (Cu + Sn + Pb) conținînd 23,63% Pb, determinat gravimetric ca sulfat: bronzul utilizat nu conținea zinc.

S-au cîntărit aproximativ 0,5 g de bronz, care a fost dizolvat în acid azotic 1:1, încălzind direct pe sită, pînă la eliminarea totală a vaporilor de hipoazotidă. După răcire se aduce totul cantitativ în balon cotat de 100 (250 sau 500) ml, completînd cu apă distilată la semn, obținîndu-se astfel soluții din ce în ce mai diluate de ioni de Pb^{2+}.

Din aceste soluții s-au luat în lucru cîte 5—20,0 ml, pipetați în baloane Erlenmeyer de 150—250 ml capacitate. Titrarea plumbului se face cu o soluție EDTA m/50, la un *p*H = 8—10, după ce în prealabil s-au adăugat 2—3 ml de soluție tampon acid tartric-amoniac și 2 ml de soluție cianură de potasiu pentru mascarea ionului Cu^{2+} și, eventual, Zn^{2+}. Ca indicator s-a folosit negru eriocrom T. Adăugarea reactivilor trebuie să se facă în ordinea indicată. Soluția tampon servește la menținerea *p*H-ului la valoarea arătată. (Introducerea soluției de cianură de potasiu se face cu ajutorul unei pipete prevăzute cu o mică pară de cauciuc, sau al unei pipete de imersie cu bulă de 2 ml, pentru a se evita sugerea cu gura). Staniul fiind precipitat de la început ca acid metastanic, nu jenează determinarea, care se poate face cu aceeași exactitate atît în prezența cît și în absența sa.

Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 1.

Concluzii

Din tabelă se poate constata că în condițiile arătate plumbul poate fi determinat complexometric în limita erorilor permise. De asemenea, se poate vedea că, luînd în lucru aceeași catitate de soluție — — 5 ml — erorile sînt cu atît mai mici cu cît diluția este mai mică: de aceea, în cazul diluțiilor mari (la 500 ml), pentru evitarea erorilor se va lua pentru determinarea plumbului cantități de soluție mai mari (20—25 ml).

Filtrarea acidului metastanic nu este necesară; cel mult se poate lăsa balonul cotat în care s-a completat soluția de analizat, după omogenizare, liniștit pentru depunerea precipitatului.

Este foarte important să se respecte ordinea în care se adaugă reactivii: în primul rînd soluția tampon pentru realizarea pH-ului 8—10 și apoi soluția de cianură de potasiu.

Durata unei determinări aproximativ 1/2—1 oră.

Reactivi necesari

1. Acid azotic diluat 1: 1.
2. Soluție complexon EDTA m/50.
3. Soluție tampon: 2 g de acid tartric dizolvat în 150 ml de apă distilată, peste care se adaugă 30 ml de amoniac 25%.
4. Soluție cianură de potasiu 0,5 m.
5. Negru eriocrom T.

1. Ciogolea, Gh. și colab. În: Farmacia București, **10**, 1962, p. 457.
2. *** Analytical Metods Comittee. În: Analyst, London, **79**, 1954, p. 397.
3. Iațimirski, K. B. și Alekseeva, I. I. În: J. Analit. Himii, **17**, 1962, p. 574.
4. Tappmeyer, W. P. și Pickett, E. E. În: Analist. Chem. London, **34**, 1962, p. 1 709.
5. Erkelens van P. C. În: Anal. Chim. Acta, Amsterdam, **26**, 1962, p. 32.
6. Kodama, M. În: Bull. Chem. Soc. Japan. **34**, 1961, p. 714, ref. prin Z. Analyt. Chem., nr. **189**, 1962, p. 271.
7. Bulanicki, A. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **24**, 1961, p. 41, ref. prin. Z. analyt. Chem., **189**, 1962, p. 347.
8. Vdovenko, M. E. și Spivakovskaia, N. E. În: Zavodsk, Lab. nr. **27**, 1961, p. 963.
9. Hnilickova, M. și Sommer, L. În: Collection Czech. Chem. Commun, nr. **36**, 1961, p. 2 189.
10. Sen, A. B. și Chanhan, V. B. S. În: Z. Analyt. Chem. nr. **195**, 1963, p. 255.
11. Jurist, J. M. și Korotkova, O. I. În: Zavodsk. Lab. nr. **28**, 1962, p. 666.
12. Harzdorf, C. În: Z. Analyt. Chem. nr. **203**, 1964, p. 161.
13. Caton, L. și colab. Determinarea complexometrică a plumbului în prezența ionilor străini: Cu^{2+}, Sn^{4+}, Zn^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} și SO_4^{2-}. Comunicare la sesiunea științifică a cadrelor didactice din Institutul politehnic-Galați, 24—26 mai, 1963.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

ORIENTĂRI NOI ÎN AMPLASARE ȘI SCHIMBĂRI NOI DE STRUCTURĂ ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN U.R.S.S.

Bogatele rezerve de cărbune, petrol, gaz natural, sulf, apatită etc. permit dezvoltarea în U.R.S.S. a unei industrii chimice capabilă să producă în cantități însemnate și într-o gamă largă o serie de produse necesare industriei, chimizării agriculturii și nevoilor populației. Fondurile alocate de stat acestei industrii au fost în perioada 1958—1965 de 8,2 miliarde ruble, ceea ce înseamnă de 2,3 ori mai mult decît toate fondurile alocate industriei chimice în anii puterii sovietice. Acest fapt a permis creșterea însemnată a volumului producției și diversificarea paletei de fabricație. În condițiile creșterii producției industriale globale în anul 1965 în comparație cu 1950 cu 85%, creșterea producției industriei chimice a fost de peste două ori. În perioada 1958—1965 au intrat în funcțiune 400 mari obiective chimice. Dintre acestea se menționează uzinele chimice din Sumgaid, uzinele de anvelope din Dnepropetrovsk, Krasnoiarsk, uzinele de cauciuc sintetic din Omsk și Sterlitamsk. Ritmul mediu de creștere a industriei chimice în perioada menționată a fost de 14%.

Descoperirea unor noi baze de materii prime, în special în estul țării, cît și construirea pe baza acestora a noilor uzine și combinate chimice au determinat noi orientări în amplasarea centrelor industriei chimice și însemnate modificări de structură. Dacă în perioada primelor cincinaluri 95% din producția industriei chimice se obținea în centrele portuare și în centrul și sudul părții europene a țării, iar abia 5% se obținea în uzinele amplasate în Ural și nordul țării, în anul 1940 ponderea acestora era în producția totală de îngrășăminte 31,5%, în cea de sodă calcinată de 19% și în cea de sodă caustică de 21,1%.

În anii 1965—1966, ca urmare a descoperirii zăcămintelor însemnate de țiței și gaz natural în Asia centrală, Cazahstan, Siberia orientală și occidentală, baza de materii prime a industriei chimice s-a strămutat în estul țării. În prezent, ponderea combinatelor chimice din estul țării se ridică la peste 33,5% din producția totală a U.R.S.S. de îngrășăminte chimice la peste 61,2% din producția de sodă calcinată și la peste 30,8% din producția de sodă caustică.

S-a descoperit în extremitatea nordică a regiunii Tiumen cele mai însemnate zăcăminte de gaze de pe glob (aproximativ 4 trilioane metri cubi). Prospecțiunile făcute în Siberia occidentală au scos la iveală 50 de zăcăminte noi.

În perioada pînă în anul 1970 și, conform unor prevederi și după această perioadă, amplasarea noilor centre ale industriei chimice va fi făcută în apropierea bazei de materii prime din Bașkiria, bazinul Volgii, Azerbaidjan, Siberia orientală și occidentală și în Asia centrală.

Dezvoltarea accelerată a dus nu numai la creșterea producției cauzată de cerințele actuale ale economiei, ci și la diversificarea ei prin introducerea în producție a cercetărilor științifice, la schimbarea structurii dintre diferitele ramuri ale industriei chimice. Iată cum a crescut producția globală a industriei chimice și a diferitelor ramuri în perioada 1958—1965—1966;

1958 = 100%	1960	1965—1966
Industria chimică total	125	245
din care:		
— producția industriei chimice de bază	124	281
— producția industriei de coloranți-anilină	112	179
— producția industriei lacurilor și vopselelor	135	189
— producția industriei materialelor plastice și a rășinilor sintetice	126	290
— producția industriei fibrelor chimice	123	318
— producția industriei chimico-farmaceutică	137	283
— producția industriei de asbest și cauciuc	124	201

După cum se remarcă din cele prezentate, deosebit de rapid s-a dezvoltat producția industriei de fibre chimice, de materiale plastice și rășini sintetice, producția industriei chimico-farmaceutice și a chimiei de bază. Dar și în cadrul diferitelor ramuri au avut loc importante modificări. De pildă, producția globală a industriei materialelor plastice și rășinilor sintetice a crescut din anul 1958 pînă în prezent de 4 ori, de la 237 000 la 971 000 t. Producția rășinilor carbamidice a sporit în aceeași perioadă de peste 4 ori, iar producția de polietilenă de peste 80 ori.

Producția fibrelor chimice a crescut în perioada menționată de două ori, iar producția de capron, nitron și levsan de circa 6 ori.

Și în cadrul industriei de îngrășăminte și antidăunători s-au înregistrat modificări însemnate. Astfel, din cantitatea de 40,1 mil. t fabricate în anul 1967, ponderea îngrășămintelor concentrate crește continuu, iar din cantitatea îngrășămintelor fosfatice fabricate în U.R.S.S. peste 40% se produc în formă granulată. În ceea ce privește antidăunătorii, se arată că în anul 1967 s-au produs 221 mii t antidăunători pentru agricultură. În cadrul acestei producții, față de anii precedenți a scăzut ponderea produselor bazate pe DDT și HCH și se mărește ponderea noilor antidăunători mult mai eficienți și mai puțin dăunători pentru sănătatea omului.

Trebuie arătat că astfel de schimbări ca cele arătate au loc și în alte ramuri ale industriei chimice și că ele sînt o reflectare a valorificării cu înaltă eficacitate a materiilor prime existente în raioanele de amplasare.

Industria chimică a U.R.S.S. se dezvoltă în continuare. În perioada 1966—1970 ritmul industriei chimice va depăși de 1,3—1,5 ori ritmul industriei constructoare de mașini, de 1,4—1,5 ori pe cel al industriei electrotehnice și de 1,7—1,8 ori ritmul industriei sovietice în ansamblul ei. De remarcat faptul că începînd din anul 1958, U.R.S.S. ocupă în ceea ce privește producția industriei chimice primul loc în Europa. Pentru viitor, se prevede dezvoltarea în continuare a producției îngrășămintelor chimice, a materialelor plastice, a cauciucului stereospecific, a chimiei organice în special.

Bibliografie

* * *Estafeta velichih pobed"; 50-letin velicovo okteabrea, Politiceskaia editura, 1967.

Nikitina, P. N., Prozorova, E. D. și Tutihina, B. A. Economiceskaia gheografia, editura „Prosvescenie", Moskova 1966, p. 97—99, p. 125—131.

* * * Kratkii statisticeskii sbornic, S.S.S.R. v țifrah v 1965, 1966, 1967, editura „Statistika" — Moskva).

* * * Himiceskaia promîșlennosti, 1965, 1966, 1967; nr 1 și 2, și 1968.

* * * Lacocrascinaia promîșlennosti, nr. 1—5, 1967.

* * * Gazovaia promîșlennosti, 1965, 1966, 1967.

* * * R.S.F.S.R. v țiprah, 1965, 1966, 1967.

A. Dușan

În industria îngrășămintelor cu fosfor sînt de semnalat două noi tehnologii care merită atenție datorită avantajelor pe care acestea le prezintă în comparație cu tehnologiile actuale.

Prima se referă la fabricația acidului fosforic și dacă s-ar folosi expresiile desigur prea optimiste ale autorilor reproduse într-o serie de reviste de specialitate, s-ar putea afirma că reducerile de investiții și de cheltuieli de exploatare ale procedeului Kellogg-Looker sînt dramatice în sensul că reducerea de investiții la secția de măcinare a rocilor fosfatice ar fi de 60%, iar în cea de filtrare a sulfatului de calciu 20—25%. La acestea se mai adaugă o reducere a consumului de energie în exploatarea instalației cu 60% și a cheltuielilor de întreținere cu 20%.

Aceste afirmații sînt încă neverificate industrial, concluziile noului procedeu fiind trase pe baza experiențelor efectuate într-o instalație pilot cu o capacitate de 60 t/zi. Oricum, noul procedeu prezintă interes așa încît apare utilă descrierea succintă dată recent publicității. Atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric are loc în reactoare lipsite de dispozitive de amestecare cu formare de acid fosforic cu 30—32% P_2O_5 și gips. Cristalele rezultate sînt uniforme, se filtrează și se spală cu ușurință pe filtru cu o suprafață mai redusă cu 20—25% față de cea utilizată în procedeele convenționale. Pe pereții reactorului nu se formează depozite, curățirea lui o dată la 18 luni fiind suficientă, această operație limitîndu-se la spălarea reactorului cu apă caldă. Operația durează mai puțin de 24 ore. Pe baza rezultatelor obținute s-a trecut la construirea unei instalații experimentale cu o capacitate de producție de 240 t/zi în vederea stabilirii tuturor parametrilor funcționali pentru rocile fosfatice de diferite proveniențe, pentru care se preconizează aplicarea acestui procedeu pe scară industrială. Se apreciază că după punerea în funcțiune a unei prime instalații industriale se vor putea culege parametrii necesari realizării unei instalații unitare cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi acid fosforic. Întrucît producția mondială de acid fosforic de ordinul a 18 mil. t anual se prevede a avea în perspectivă un indice de creștere mediu anual de 7—8%, autorii procedeului estimează că acesta va fi larg utilizat în cadrul noilor instalații de capacități mari care la prețul de revenire al acidului fosforic va duce chiar la dezafectarea unor instalații vechi cu capacități de producție mici.

Cea de a doua tehnologie ce merită a fi scoasă în evidență se referă la fabricarea unor îngrășăminte complexe cu solubilitate totală în apă. Pînă în prezent fosfatul de amoniu singur sau în amestec cu azotatul de amoniu sau cu ureea constituie forma cea mai superioară de introducere în sol a azotului și fosforului atît din punct de vedere al concentrației cît și din cel al flexibilității de fabricație a unor sortimente cu raporturi diferite azot-fosfor. Fosfatul de amoniu prezintă însă și unele dezavantaje ca higroscopicitatea și pierderea de amoniac prin descompunerea în timpul depozitării. Ca urmare a acestor dezavantaje un grup de cercetători au elaborat un nou tip de îngrășămînt complex, fosfatul de uree care se obține prin neutralizarea directă a acidului fosforic cu uree și care conține 17% N și 44% P_2O_5. Fosfatul de uree prezintă avantajul unei higroscopicități reduse și ca urmare a unei tendințe foarte reduse de aglomerare.

Noul produs cristalizează ușor sub forma unor cristale omogene ușor de manipulat care nu trebuie protejate cu produse antiaglomerate. În plus, produsul nu pierde amoniac în timpul depozitării. Datorită acestor avantaje se apreciază că fosfatul de uree va deveni un îngrășămînt complex de largă utilizare, atît datorită conținutului ridicat în elemente nutritive cît și stabilității și solubilității bune pe care o prezintă. Procedeul de obținere a fosfatului de uree a fost experimentat într-o instalație pilot folosind acid fosforic rezultat din fosfor elementar sau acid fosforic obținut pe cale umedă. Din cercetările făcute a rezultat că în primul caz este necesară o singură treaptă de cristalizare în timp ce în al doilea caz sînt necesare două trepte de cristalizare. O singură treaptă de cristalizare este necesară și în cazul obținerii acidului fosforic prin extracția lui cu solvenți din masa de reacție rezultată din atacul fosforitelor cu acid sulfuric.

Ca materii prime pentru fosfatul de uree se folosesc o soluție de uree de 69% la temperatura de 110°C și un acid fosforic cu 50% P_2O_5. Cantitățile celor doi reactanți sînt stoechiometrice. La o instalație experimentală de 100 t/zi s-au realizat următoarele consumuri specifice de utilități pe tona de fosfat de uree: aburi 0,85 t, apă de răcire 48 m³ și energie electrică 23 kWh. Fosfatul de uree poate fi granulat ulterior cu adaosuri de uree și săruri de potasiu pentru obținerea unei largi game de îngrășăminte NPK.

Producția mondială de azot a atins în anul 1965/1966 23 200 000 t din care 19 800 000 t a reprezentat producția de azot sub formă de îngrășăminte chimice, restul de 3 400 000 t azot fiind folosit în alte scopuri. La nivelul anului 1970/1971, producția mondială de azot se prevede a atinge 39 000 000 t din care 33 000 000 t sub formă de îngrășăminte chimice, iar restul de 6 mil t pentru alte întrebuințări. În anul 1970/1971 se estimează că producția de îngrășăminte azotoase, exprimată în mii t azot, va atinge 7 500 în S.U.A. 6 000 în U.R.S.S., 8 500 în țările din vestul Europei, 700 în Canada, 2 000 în Japonia, 850 în India, 1 000 în restul Asiei cu excepția Indiei și a țărilor socialiste, 800 în Africa, 750 în America Latină, 200 în Australia, 3 500 în țările socialiste din Europa și 1 200 în țările socialiste din Asia.

La nivelul anului 1975/976 producția mondială de azot se prevede a atinge 59 000 000 t din care 49 000 000 sub formă de îngrășăminte chimice, iar restul de 10 mil t pentru alte întrebuințări. La nivelul anului 1975/1976 experții apreciază că U.R.S.S. și S.U.A. vor produce fiecare cîte 10 mil t azot pentru îngrășăminte. Țările socialiste din Europa se prevede a produce 6 mil t azot sub formă de îngrășăminte, iar țările din vestul Europei 10,5 mil t. Producția Japoniei este prevăzută a atinge 2,4 mil t, a Indiei 2 mil t, a țărilor socialiste din Asia 2 mil t și a restului țărilor din Asia 2 mil t. Producția de azot a Canadei se prevede a atinge 1,1 mil t, a Africii 1,6 mil t, a țărilor din America Latină 1,1 mil t și a Australiei 300 mii t.

Consumul mondial de îngrășăminte azotoase se prevede a crește de la 18 675 000 t azot în anul 1965/1966 la 31 mil t în anul 1970/1971 și respectiv la 47 mil t în anul 1975/1976. Din studiile efectuate rezultă că la nivelul anului 1975/1976 vor dispune de un excedent de îngrășăminte azotoase pentru export S.U.A., Canada, țările europene și Japonia și se vor menține în continuare importatori de îngrășăminte azotoase India — cu circa 1 mil t azot anual, țările socialiste din Asia — cu o cantitate echivalentă, celelalte țări din Asia — cu circa 400 000 t/an, Africa — cu circa 400 000 t azot anual și țările din America Latină — cu o cantitate echivalentă.

În ultimii doi ani au început acțiuni de investiții, susținute, într-o serie de regiuni ale globului, care dispun de o bază de materii prime corespunzătoare, dar în care industria de azot se realizează pentru prima dată. Astfel, în Kuweit la nivelul anului 1970 se vor pune în funcțiune instalații cu capacități de 760 000 t/an azot sub formă de amoniac, 280 000 t/an azot sub formă de uree și 32 000 t/an azot sub formă de sulfat de amoniu. În Iran în 1969 se vor pune în funcțiune noi instalații care vor aduce acestei țări o capacitate totală de producție de 271 000 t/an azot sub formă de amoniac și uree. În Arabia Saudită, se va pune în funcțiune în anul 1969 o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 163 000 t/an azot ce va fi trecut integral în uree.

În nordul Africii sînt prevăzute a fi puse în funcțiune noi capacități de producție în Algeria și Libia. Astfel, în anul 1969 în Algeria va fi pusă în funcțiune o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 271 mii t/an azot, o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 55 000 t/an azot și o instalație de uree cu o capacitate de producție de 61 000 t/an azot. De asemenea se prevede și realizarea unei instalații de îngrășăminte complexe pe bază de fosfat diamonic. În Libia se prevede punerea în funcțiune, în anul 1970, a unui complex de îngrășăminte azotoase în care instalația de amoniac va dispune de o capacitate de producție de 310 000 t/an azot. În Venezuela se preconizează construirea în următorii ani a două complexe de îngrășăminte azotoase cu capacități de producție de 407 000 t/an azot și respectiv 244 000 t/an precum și a altor două instalații de amoniac avînd fiecare o capacitate de producție de 360 000 t/an azot.

În Columbia se construiește o instalație de îngrășăminte azotoase cu o capacitate de producție de 244 000 t/an azot, iar în Chile o instalație cu o capacitate de producție de 272 000 t/an azot. În Sudul Africii se prevede construirea unei instalații de capacitate similară.

Este de remarcat faptul că majoritatea regiunilor noi în care au fost inițiate investiții importante pentru producția îngrășămintelor azotoase, au prevăzut ca cea mai mare parte a producției să fie destinată exportului și nu consumului propriu. De asemenea este de remarcat tendința tot mai mare de livrare a

îngrăşămintelor azotoase la export sub formă cît mai concentrată, majoritatea azotului realizat în noile instalaţii urmînd a fi livrat fie sub formă de amoniac lichefiat, fie sub formă de uree. Celelalte forme de îngrăşăminte azotoase practicate pe scară largă pînă în prezent pare să piardă din importanţa pe care au avut-o pînă acum. În ţările puternic industrializate, în care necesitatea valorificării unor deşeuri industriale se impune, azotat-sulfatul de amoniu produs încă din 1919 fără să-şi cîştige în importantă devine o necesitate din punct de vedere al valorificării unor astfel de subproduse. La nivelul anului 1967, 77% din producţia mondială de azotat-sulfat de amoniu a fost realizată în R. F. a Germaniei (circa 180 000 t) ca urmare a necesităţii valorificării sulfatului de amoniu rezultat ca subprodus la fabricarea caprolactamei, şi a necesităţii valorificării azotatului de calciu rezultat de la atacul fosforitelor cu acid azotic, sub formă de azotat de amoniu, prin tratarea azotatului de calciu cu bioxid de carbon şi amoniac.
Se cunosc trei feluri de săruri duble corespunzătoare următoarelor formule: $(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$; $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ şi $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ avînd un conţinut în azot de 26,4%, 28,7% şi respectiv 30,5%. Produsul uzual corespunzător unui conţinut de 26% azot este mai puţin higroscopic decît azotatul de amoniu şi mai puţin periculos din punct de vedere al posibilităţii de explozie şi are un conţinut mai ridicat în azot decît sulfatul de amoniu. El prezintă totuşi tendinţa de aglomerare, fapt pentru care se livrează granulat şi i se adaugă antiaglomeranţi de preferinţă sub formă de sulfat feros sau de silicaţi.
La fabricarea azotat-sulfatului de amoniu se practică în prezent patru procedee din care interesant apare acuma numai acela care valorifică subprodusele rezultate din alte fabricaţii. În acest sens este de menţionat procedeul BASF, în care amestecului de soluţii concentrate al celor două săruri i se adaugă 0,7% compuşi amfoteri de tipul oxizilor şi hidroxizilor de fier şi aluminiu precum şi carbonaţi slab alcalini ca de exemplu carbonat de calciu, carbonat de magneziu etc. Acestui şlam încălzit la temperaturi între 160 şi 182°C i se adaugă agenţi de legare a apei sub formă de apă de cristalizare ca sulfatul de calciu, azotatul de calciu, sulfatul de magneziu, azotatul de magneziu sau sulfatul de sodiu. Sub această formă şlamul introdus în turnul de granulare conţine sulfat de amoniu în fază solidă şi sulfat de amoniu şi azotat de amoniu în fază lichidă. Granulele obţinute peste 80% în mărime de 2—4 mm, conţin 26% azot şi sub 0,1% umiditate.
Celelalte patru procedee şi anume procedeul Gewerkschaft Victor — R.F. a Germaniei, Uhde — Hibernia — R.F. a Germaniei şi Fisons — Anglia folosesc în mai mică sau mai mare măsură materii prime valoroase ca amoniac, acid azotic şi acid sulfuric deşi utilizarea lor nu apare raţională decît în cazuri limitate de lipsa de sulf în sol şi de necesitatea introducerii acestuia sub formă de sulfat de amoniu care trebuie fabrica special în acest scop, neputînd fi recuperat din industria de sinteză organică sau din cocserii.
De altfel, în afara R. F. a Germaniei, care produce aşa cum s-a mai indicat 77% din producţia mondială, ţări producătoare de azotat — sulfat de amoniu sînt: Spania cu 21 000 t/an, India cu 15 900 t/an, Italia cu 13 000 t/an, Belgia cu 2 000 t/an, iar în 1959 Grecia cu 15 000 t/an.
Faţă de cantitatea totală de azot introdusă în prezent în sol sub această formă şi care atinge 350 000 t/an se apreciază că la nivelul anului 1974, aceasta va creşte la circa 610 000 t/an.
În S.U.A., TVA a început o producţie experimentală de azotat-sulfat de amoniu cu un conţinut de 30% azot şi 5% sulf, pentru a fi experimentat în solurile lipsite de sulf.

Obţinerea proteinelor din hidrocarburi întîmpină încă dificultăţi atît din punct de vedere tehnic cît şi economic, conform unor publicaţii recente, dificultăţi ce pun sub semnul întrebării larga perspectivă de folosire a acestor proteine. Cercetările iniţiate în anul 1959 de către British Petroleum la Lavera-Franţa s-au axat pe deparafinarea motorinelor cu ajutorul unor drojdii care se dezvoltau exclusiv pe seama *n*-parafinelor. Dintr-o tonă de motorină parafinoasă se obţin pe această cale circa 0,9 t motorină deparafinată şi circa 0,1 t masă celulară cu un conţinut de 65% proteine.
O altă cale de obţinere a acestor drojdii, experimentată de asemenea şi considerată ca nerentabilă de către British Petroleum constă din separarea *n*-parafinelor cu ajutorul sitelor moleculare sau prin aduct cu uree, urmată de transformarea parafinelor separate în proteină cu ajutorul microorganismelor.
Institutul Francez de Petrol şi-a axat cercetările pe calea considerată nerentabilă de cercetătorii menţionaţi, construind în India o instalaţie pilot în care se foloseşte parafină separată cu ajutorul ureei şi o specie de drojdie drept microorganism.
Esso-Nestle (S.U.A.) şi-a axat cercetările tot pe parafina separată, folosind ca microorganism o bacterie ca urmare a constatării că proteinele obţinute din bacterii păstrează în mai mică măsură gustul de petrol pe care îl păstrează drojdiile.
În procedeul elaborat de British Petroleum pentru separarea proteinelor rezultate sînt necesare două centrifugări şi anume prima pentru separarea motorinei deparafinate de drojdia brută şi a doua, după spălarea cu solvent a drojdiei brute, pentru separarea acestora de solvent. Se presupune că procesul de separare în două faze scumpeşte mult proteinele obţinute.
Esso-Nestle întîmpină dificultăţi în distrugerea bacteriilor obţinute fără să distrugă proteinele obţinute, datorită sporulării bacteriilor. Uscarea proteinelor rezultate întîmpină dificultăţi independente de procedeul de obţinere folosit, datorită faptului că acestea se prezintă sub forma unei pulberi foarte fine extrem de inflamabile şi în anumite condiţii explosivă.
Singurele procedee care au ajuns la o fază de experimentare care să permită tragerea unor concluzii preliminare cu privire la preţul de cost al proteinelor rezultate sînt B.P. şi I.F.P. Autorii acestor procedee afirmă că preţul de cost al unei tone cu un conţinut de 65% proteine este de circa 50 lire, cel de vînzare revenind la aproximativ 70 lire/t faţă de tot 70 lire/t cît revine preţul făinii de peşte cu un conţinut echivalent de proteine.
I.F.P. şi-a axat cercetările în ultimul timp pe izolarea unor microorganisme capabile să se dezvolte şi pe parafine solide.
În structura preţului de cost al proteinelor obţinute prin procese de biosinteză se apreciază că sărurile folosite ocupă o pondere de circa 30%. Pentru fiecare kilogram de masă proteică sînt necesare următoarele cantităţi de săruri:

120 g azot exprimat în NH_3;
100 g fosfor exprimat în P_2O_5;
30—40 g potasiu exprimat în K_2O;
30—40 g magneziu exprimat în MgO.

Practic însă se utilizează cantităţi mai mari de săruri ce se regăsesc în apele reziduale fără a fi recuperate. Reutilizarea apelor reziduale de la centrifugare, care conţin practic întregul exces de săruri, nu este posibilă datorită faptului că acestea conţin şi o serie de substanţe toxice secretate de microorganisme, care împiedică continuarea fermentaţiei. Recuperarea sărurilor prin metodele uzuale nu este avantajoasă aşa încît cercetările sînt axate în prezent pe găsirea unor microorganisme rezistente la produsele de metabolizare rezultate în timpul fermentaţiei.
O altă cauză, care contribuie la realizarea unui preţ de cost ridicat, este consumul mare de apă de răcire necesar menţinerii fermentaţiei la temperatura de 30°C.
Interesante în acest domeniu sînt şi orientările cercetătorilor de la Shell şi ICI, care şi-au axat activitatea de izolare a unor microorganisme ce se pot dezvolta pe seama gazului metan.
Importantele zăcăminte de gaze naturale descoperite în ultimii ani în Marea Nordului, care duc în prezent la reprofilarea industriei de azot de la produse petroliere la gaze naturale, a determinat pe cercetătorii menţionaţi să-şi orienteze lucrările de obţinerea proteinelor pe hidrocarburi inferioare. Se consideră că pornind de la astfel de hidrocarburi două probleme importante şi cu dificultăţi tehnologice mari, dispar, şi anume: separarea masei celulare de hidrocarburi şi eliminarea mirosului specific hidrocarburilor superioare. Stadiul actual al lucrărilor nu permite tragerea unor concluzii în această problemă.
Oricum dificultăţile de ordin tehnic şi economic nu sînt încă lichidate şi apariţia unor importante cantităţi de proteine obţinute din hidrocarburi, deşi suplineşte lipsa acută de proteine necesare dezvoltării şeptelului la nevoile reale ale omenirii, nu va restrînge complet fabricaţia de aminoacizi. Pentru obţinerea unui aliment proteic complet, este necesar adăugarea la aceste proteine de metionină şi cisteină în proporţie de 1% aşa încît odată cu punerea la punct şi dezvoltarea unei producţii industriale pe scară largă a proteinelor din hidrocarburi, este necesară şi realizarea de capacităţi de producţie corespunzătoare pentru unii amino-acizi esenţiali.

Modul de organizare al cercetării diferă substanţial între ţările din vestul Europei şi S.U.A., conform unor studii recent întocmite. Astfel, în S.U.A., în anul 1964 cheltuielile afectate cercetării şi dezvoltării au reprezentat 3,4% din venitul naţional în timp ce în ţările Pieţei

Comune aceste cheltuieli au atins numai 1,5%, în Canada 1,1% iar în Japonia 1,4%. Efectul efortului diferit de cheltuieli în cercetare se reflectă în numărul de produse şi procedee noi introduse în practică în ultimii ani.

Dintr-o analiză a celor mai importante procedee realizate în ţările capitaliste în ultimii 20 de ani a rezultat că din aproximativ 140 de procedee tehnice noi, 60% au fost create în S.U.A., 15% în Anglia şi 10% în R. F. a Germaniei. De asemenea, efortul comparativ suplimentar de cheltuieli afectate cercetării se reflectă şi într-o serie de diferenţieri ce apar în diferite domenii de activitate practică ale industriei chimice. Astfel, în ceea ce priveşte folosirea calculatoarelor electronice în domeniul cercetării, proiectării şi operării instalaţiilor, deşi s-au înregistrat progrese importante pe ambele ţărmuri ale Oceanului Atlantic, în ultimii ani în S.U.A. progresele sînt mult mai mari. În domeniul semiconductorilor situaţia este similară. În industria medicamentelor, de asemenea, S.U.A. ocupă primul loc urmată de Elveţia şi apoi de R. F. a Germaniei.

În industria materialelor plastice, de asemenea trebuie semnalate, în comparaţie cu ţările din vestul Europei, unele progrese mai ales în utilizarea acestora în domeniul cercetării spaţiale. În industria metalelor neferoase nu apar diferenţieri sensibile pentru tehnologiile de obţinere ale aluminiului, cuprului şi nichelului, între cele două ţărmuri ale Atlanticului.

Sînt însă de semnalat unele perfecţionări tehnologice în S.U.A., în metalurgia tantalului şi titanului. Din studiile făcute de organizaţia europeană de cooperare şi dezvoltare rezultă în general o rămînere în urmă a ţărilor din vestul Europei în raport cu S.U.A. şi în domeniul aplicativităţii rezultatelor cercetărilor fundamentale. Se afirmă că, cu excepţia industriei chimice, în majoritatea ramurilor industriale mai multe rezultate ale cercetărilor fundamentale efectuate în Europa şi-au găsit aplicări practice în S.U.A. decît invers.

Deosebirile semnalate se explică prin faptul că firmele din S.U.A. fiind de anvergură mai mare decît cele din vestul Europei riscă cheltuieli de cercetare mai mari, cu efecte corespunzătoare atacării unor probleme de proporţii mari. Organizaţia europeană de cooperare şi dezvoltare propune într-unul din studiile efectuate, o serie de măsuri pentru lichidarea rămînerii în urmă a ţărilor din vestul Europei printre care figurează dezvoltarea capacităţii de cercetare fundamentală şi tehnologică a ţărilor respective şi cooperarea tehnologică dintre ţări pentru punerea la punct în comun a unor tehnologii noi.

Cheltuielile afectate cercetării şi dezvoltării în domeniul industriei chimice şi de prelucrarea ţiţeiului ocupă ca pondere în general locul al treilea după cheltuielile din domeniul electrotehnicii şi electronicii care ocupă primul loc şi după cheltuielile din domeniul aviaţiei şi al cosmonauticii care ocupă locul al doilea. Din suma totală cheltuită anual pentru cercetare şi dezvoltare, pentru toate ramurile industriei, pentru industria chimică şi de prelucrarea ţiţeiului se cheltuiesc următoarele procente:

S.U.A.	13%	Japonia	27,3%
Anglia	14,4%	Italia	28,1%
R. F. a Germaniei	34,7%	Canada	23,6%
Franţa	19,4%	Suedia	9,9 %
Norvegia	21,3%	Belgia	43,8%
		Austria	24,0%

Din punct de vedere valoric, cheltuielile afectate cercetării şi dezvoltării pentru toate ramurile de activitate din S.U.A. pentru anul 1968 sînt apreciate la 26,5 miliarde dolari. Din această sumă, 8,3 miliarde dolari sînt suportaţi de către industria particulară, restul fiind suportată de către autorităţile federale. Este de semnalat faptul că cheltuielile de cercetare, oricît ar fi de costisitoare, ele reprezintă în fapt doar 5—10% din cheltuielile totale necesare unei dezvoltări tehnico-economice complete. Acest proces complex alcătuit în cazul produselor noi din cinci etape, din care activitatea de cercetare constituie numai prima etapă, mai cuprinde etapa de construcţii auxiliare necesare aplicării pe scară industrială a rezultatelor cercetării, etapă estimată la 10—20% din costul total, etapa de realizare a instalaţiilor de producţie care reprezintă 40—60%, etapa de pornire a producţiei industriale cu toate greutăţile aferente care reprezintă 5—15% din costul total al procesului de dezvoltare tehnico-economică şi în sfîrşit acţiunea de introducere a noilor produse pe piaţă, care necesită şi ea 10—25% din totalul acestor cheltuieli.

Faptul că cercetarea constituie prima etapă în procesul general de dezvoltare economică şi că de eficienţa sau de eşecul acestei activităţi depinde în mod hotărîtor modul de desfăşurare al celorlalte etape, a dus în mod implicit la o perfecţionare a modului de organizare a acestei activităţi la un nivel calitativ superior în S.U.A. în comparaţie cu ţările din vestul Europei. „Lacuna tehnologică" aşa cum este definită de o serie de experţi insuficienta aplicativitate a cercetărilor ce se desfăşoară în ţările din vestul Europei în comparaţie cu eficienţa mărită pe care o prezintă activitatea de cercetare din S.U.A., nu se datoreşte în principal faptului că în S.U.A. se cheltuieşte mai mult decît în vestul Europei ci faptului că metodele de lucru adoptate în S.U.A. duc la rezultate mai eficiente. La nivelul actual al tehnicii, lansarea pe piaţă a unui produs nou realizat ca urmare a unei activităţi de cercetare depusă, constituie o problemă de o complexitate deosebită în care intuiţia, deşi absolut necesară este departe de a fi suficientă. Cercetarea operaţională de la al cărui început trebuie considerat că s-au scurs două decenii constituie în prezent un mijloc fără de care nu se mai poate concepe organizarea oricărui proces de cercetare şi dezvoltare începînd de la alegerea temei şi pînă la lansarea pe piaţă a produsului realizat.

În cercetarea modernă, şi din acest punct de vedere unii specialişti consideră că în ţările din vestul Europei există o apreciabilă rămînere în urmă în comparaţie cu S.U.A., folosirea instrumentelor electronice şi în mod deosebit a celor de prelucrarea datelor, constituie o necesitate obiectivă pentru luarea unor decizii riguros corecte, în condiţii de foarte mare operativitate. În acest domeniu, în S.U.A., în ultimii 20 de ani numărul specialiştilor a crescut de la circa 100 la peste 10 mii, ritm neîntîlnit la nici una din ţările din vestul Europei. O serie de oameni de ştiinţă nord-americani apreciază că progresul tehnic depinde de următorii factori de ordin tehnic şi organizatoric, ei nefiind preocupaţi de factorii de ordin social:

— creşterea cantitativă a dotărilor materiale şi fondului de timp de cercetare;
— îmbunătăţirea calitativă a muncii;
— dobîndirea de noi cunoştinţe;
— cererile pieţii de desfacere pentru noile produse.

Ponderea pe care fiecare din factorii menţionaţi o au în procesul de progres tehnic nu a putut fi determinată, ea variind de la un caz la altul. Excepţie face primul factor pentru care, în toate cazurile analizate s-a constatat că ocupă o pondere de circa 30%.

În general se constată că în anii de după cel de-al doilea război mondial în S.U.A. au existat condiţii mai favorabile promovării tuturor factorilor enumeraţi, în comparaţie cu ţările din vestul Europei. Astfel, Anglia, de pildă, deşi într-o serie de domenii deţinea o poziţie dominantă din punct de vedere al primilor trei factori, dezvoltarea economică nefavorabilă a întregii economii a împiedicat apariţia unei cereri suficient de susţinute de produse noi pe piaţa internă, fenomen ce a generat la rîndul său o încetinire a ritmului de dezvoltare a activităţii de cercetare. În ţările capitaliste se constată o influenţă reciprocă foarte importantă între activitatea de cercetare şi cea de dezvoltare a economiei în general. Unii oameni de ştiinţă apreciază că în prezent într-o serie de ţări capitaliste există o neconcordanţă între potenţialul de investiţii de care dispun şi posibilităţile de absorbţie ale acestora ca urmare a cererilor pieţii. Pe această linie, dezvoltarea activităţii de cercetarea pieţii prin mijloacele cele mai moderne de care dispune ştiinţa şi tehnica constituie pentru mulţi cercetători din S.U.A. un mijloc de orientare permanentă în conducerea lucrărilor de cercetare în vederea realizării unor finalităţi optime a eforturilor depuse. Oricum se consideră că metodele folosite în organizarea şi directivarea cercetării, au devenit cel puţin tot atît de importante ca cercetarea propriu-zisă în măsura în care aceasta mai poate exista în afara unor astfel de metode.

Un nou alcaloid — emetina — a fost obținut industrial pe cale sintetică în Anglia la Dartford. Substanța este printre cele mai prețioase produse farmaceutice din lume, costul a 54,6 kg este de 25 000 lire.

★

În Anglia, la Spondon, a fost dată în funcțiune cea mai mare fabrică de acest fel, pentru producerea metilcelulozei comercializată sub numele de Celacol și hidroxipropil-metil-celuloza.

★

O conductă pentru transportul și distribuirea etilenei la consumatori este în curs de construcție și va lega fabrica de la Geelen — Olanda de cea de la Ruhr și Cologne — Germania. Aceasta are o lungime de 201 km, diametru 0,254 m și va costa 12,5 milioane lire. Capacitatea de transport va fi de 250 000 t anual.

★

Un proiect nou pentru modernizarea fabricii de amoniac din cadrul complexului de la Ludwigshafen este în curs de realizare. O unitate de capacitate 363 000 t/an va înlocui pe cele vechi de capacitate 16 500 t și 66 000 t, cu care vor funcționa concomitent o perioadă. Gazul natural, cu 85% metan va fi oxidat catalitic cu aer și vapori. Gazele, după purificare sînt introduse în reactor la presiune ridicată. Căldura dezvoltată în reactor, va fi recuperată sub formă de vapori de presiune mare.
În cadrul aceleiași modernizări, urmează a se realiza și o unitate de 230 000 t/an metanol și 12 000 t melamină.

★

De curînd au fost publicate noi date în legătură cu proiectul rafinăriei de pe Rin. Această fabrică va produce anual peste 400 000 t benzen, în același timp cu toluen și xilen. Costul instalației este de 100 milioane DM.
Orto-xilenul obținut în instalația de separare de capacitate 75 000 t anual, va fi utilizat la fabricarea anhidridei ftalice, iar para-xilenul la prepararea dimetiltereftalatului și acidului tereftalic.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea olefinelor și diolefinelor prin cracarea produselor nafta, a fost pus la punct concomitent cu o nouă metodă de obținere a rășinilor termoplastice prin polimerizarea acestora. Noul produs va fi comercializat sub denumirea de rășini Escorez. Au fost publicate puține date tehnice în legătură cu procedeul, dar se știe precis că polimerizarea are loc la temperaturi și presiuni moderate.

★

Prima producție de fibre artificiale și rășini poliesterice a început în Bulgaria în cadrul complexului de la Yambol, de capacitate 12 000 t/an fibre poliesterice. O altă fabrică ce a intrat de curînd în funcțiune la parametrii proiectați este unitatea de produse aromatice de la Burgas, construită cu ajutorul și echipamentul din U.R.S.S.
De asemenea sînt în construcție două fabrici de fibre sintetice una la Burgas și alta lîngă Vidin.

★

Un contract a fost semnat de curînd între Maroc și Iran privind fabricarea în comun a îngrășămintelor. Prima va pune la dispoziție roca fosfatică — circa 500 000 t anual — iar a doua sulf și amoniac pe care le produce la Bandar — Shahpur și Kharg în cantitate de 700 000 t/an acid sulfuric și 350 000 t amoniac.

★

În Cehoslovacia la Novaky lîngă Bratislava urmează să se construiască un mare complex chimic de piroliză la temperatură ridicată ce va produce anual 50 000 t acetilenă-etilenă corespunzînd raportului normal HTP, după procedeul Hoechst. O parte din utilaje se vor realiza în țară. O unitate de 80 000 t anual diclor-etilena este de asemenea inclusă în acest complex și una de clorură de vinil de 50 000 t/an.

★

O mare unitate de fabricare a ureei după procedeul DSM este în construcție la Donaldsonville — Louisiana, pe malul fluviului Mississippi. Noua fabrică de capacitate 336 000 t/an este prevăzută a intra în funcțiune în toamna viitoare, fiind realizată de firma Uhde. Procedeul realizat industrial prima dată la Geleen — Olanda aplică stripparea — cu reciclarea totală, permițînd astfel economii mari de utilități. Diferența esențială față de metoda veche constă în aceea că efluenții sînt recuperați prin stripare cu CO_2 într-o coloană specială, înainte de a fi reciclate direct, împiedicîndu-se astfel formarea carbamatului în gaze. Costul total este estimat la 30 mil. dolari.

★

Producția de bioxid de titan a Angliei se dezvoltă în ultima vreme pe baza procedeului cu acid clorhidric În acest sens la Stallingborough urmează a intra în funcțiune o nouă uzină ce aplică un procedeu pus la punct în comun cu o firmă americană și va costa 7 milioane lire. Bioxidul de titan obținut pe această cale este de puritate foarte mare și are calități deosebite ca pigment.
Capacitatea de producție și principale instalații din Anglia sînt:

Localitatea	Capacitatea, t/an	
	procedeul cu acid sulfuric	procedeul cu acid clorhidric
Billingham	25 000	2 000
Greatham	—	30 000
Grimshy	85 000	—
Stallingborough	55 000	40 000

★

Producția de hidrocarburi aromatice a Franței a crescut în 1967 cu 12% adică 423 000 t. Aceasta s-a datorat extinderii instalațiilor existente, dar mai ales intrării în funcțiune a încă două unități noi una la Gonfreville și alta la Feyzin. Producția în 1967 a fost repartizată astfel: 200 000 t benzen (o creștere de 11%) toluol și toluen 54 000 t (+2%) xileni în amestec 45 000 t (+28%) *o*- și *p*-xilen 71 000 t (+13%) și diverși solvenți 50 000 t (+18%).

★

De curînd a intrat în funcțiune la Taft — S.U.A — complexul ce produce anual peste 20 produse derivate din acid peracetic, pentru materiale plastice, textile, adezivi, industria electrotehnică și altele. Instalațiile au costat 200 milioane dolari și produc anual circa 53 mil. kg acid peracetic, 87 mil. kg derivate, 35 mil. kg ciclo hexanonă și 22 mil. kg caprolactamă.

★

O nouă fabrică pentru obținerea boraxului și a clorurii de amoniu a intrat în funcțiune în Bulgaria în cadrul complexului de la Karl-Marx. De asemenea a început să producă și instalația de oxid de fier folosit ca colorant mineral, din cadrul uzinei din Ruse.

★

În India, în cadrul complexului de la Bihar, urmează să se realizeze cu ajutorul Bulgariei o fabrică de acid sulfuric de capacitate 880t/zi, utilizat la fabricarea îngrășămintelor. Din costul total de 3,5 milioane lire, Bulgaria va livra echipament și asistență tehnică în valoare de 1,1 mil. lire. Fabrica de îngrășăminte va produce anual 156 450 t supertriplu și 117 000 t îngrășăminte cu azot.

★

O instalație — pilot va fi construită la Duval, în apropiere de Gaskatchewan — Canada — în colaborare cu Polonia. Fabrica va avea o capacitate de prelucrare a 1 mil. t minereu, din care 50 000 t produs finit va reveni Poloniei.

★

În Republica Democrată Germană sînt în curs de realizare cu asistența tehnică a Uniunii Sovietice, patru instalații de distilare a aerului, necesare combinatului chimic de la Leuna. Fabricile ce urmează să intre în funcțiune în 1970 și 1971 au o valoare totală de 15 mil. ruble.

★

În Cehoslovacia, în regiunea Bratislavei, este în curs de realizare o fabrică ce va produce anual 30 000 t polipropilenă. Costul instalației este de circa 10 milioane dolari și urmează să intre în funcțiune în anul 1970. Utilajele sînt livrate de o firmă japoneză.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La parametri proiectați

Instalația de fenol și acetonă de la Combinatul de cauciuc sintetic din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, și-a atins parametrii proiectați cu 6 luni înainte de termenul planificat. Prin intrarea ei în funcțiune s-a obținut anual un spor de producție de circa 3 000 t acetonă și 4 500 t fenol, calitatea ultimului produs îmbunătățindu-se substanțial și încadrîndu-se în normele de circulație internațională. Creșterea capacității se realizează prin recuperarea din hidrocarburi și ape fenolice a acetonei și fenolului care pînă la intrarea în funcțiune a instalației se evacuau ca reziduuri. Produsele care se obțin la combinatul de pe Valea Trotușului sînt utilizate pe scară largă ca materii prime și auxiliare în procesele de fabricație a lacurilor, coloranților, vopselelor și în producția de fibre sintetice.

În probe tehnologice
Fabrica de fenol și acetonă de la Combinatul petrochimic Ploiești

Pe platforma industrială de la Brazi a intrat în probe tehnologice Fabrica de fenol și acetonă de la Combinatul petrochimic-Ploiești. Fabrica va produce anual 25 000 t fenol, substanță cu multiple întrebuințări în sinteza firelor și fibrelor sintetice, în prepararea bachelitelor, a coloranților și a multor alte produse chimice.

Un alt produs valoros va fi acetona, în cantitate de 15 000 t/an.

Fabrica a fost dotată cu utilaje moderne și are procesul tehnologic complet automatizat. Materiile de bază folosite sînt benzenul, livrat de rafinării și propilena, fabricată în combinat. Deși aceste produse sînt derivate de calitate superioară ale țițeiului, indicele de valorificare crește de circa 7—8 ori.

Producția combinatului va crește, prin intrarea în funcțiune a acestei fabrici la întreaga capacitate, cu circa 70%.

„Chimigaz" dispune de unul din cele mai mari și moderne laboratoare

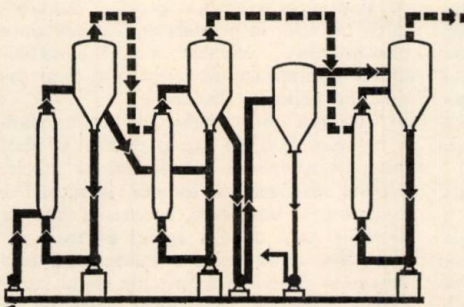
A fost inaugurat noul laborator de chimie și fizică al Institutului "Chimigaz", construit la Mediaș. Clădirea cu patru etaje cuprinde 50 de săli spațioase pentru cercetări, dotate cu aparate moderne. Laboratorul, unul dintre cele mai mari din țară, crează condiții pentru desfășurarea optimă a activității de documentare și proiectare în cadrul institutului, pentru adîncirea cercetării fundamentale și aplicative.

Un nou insecticid

Serviciul cercetări în colaborare cu secția insecticide condiționate din cadrul Combinatului chimic-Borzești a venit în sprijinul agriculturii definitivînd tehnologia de fabricare a unui nou insecticid. Este vorba de detox 10, care va fi utilizat, pentru combaterea gîndacului de Colorado, în culturile de cartofi. Datorită proprietăților sale, care sînt mult superioare față de cele ale produselor similare fabricate pînă în prezent, noul insecticid a fost omologat de Institutul de cercetări pentru protecția plantelor din București, și a intrat în fabricație.

O nouă instalație
la uzina de sodă din Govora

La Uzina de sodă din Govora a intrat în funcțiune o instalație pentru fabricarea sodei calcinate, cu o capacitate anuală de 180 000 t/an. Cu ajutorul acestei instalații — cea mai mare din țară — uzina din Govora va putea să-și sporească producția anuală la 375 000 t sodă calcinată. Intrarea în funcțiune a noii instalații a fost înregistrată cu aproape o lună înainte de termenul fixat.



PROIECTĂM ȘI CONSTRUIM
INSTALAȚII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industrie frigorifică
industria sărurilor
industria oțelului

Instalații de cristalizare pentru obținerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalații pentru obținerea apei potabile din apă de mare.
Instalații pentru obținerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalații de degazare a oțelului pentru cochillii, creuzete și a oțelului turnat. Instalații de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO
STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.
41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

RECENZII

E. BERAL şi M. ZAPAN: **Chimie anorganică, ed. a III-a.** Bucureşti, Editura tehnică, 1968, 790 p., 214 fig., 58 tabele

Noua ediţie a **Chimiei anorganice,** prezintă importanţă pentru toţi cei interesaţi a-şi actualiza cunoştinţele de chimie, fie că fac parte din învăţămînt sau industrii diferite, fie că învaţă sau predau chimia generală şi anorganică. Acest interes este cu totul justificat de modul de expunere a materialului, care se distinge prin claritate şi sistematizare, prin sublinierea continuă a noţiunilor, regulilor şi proprietăţilor fundamentale.

Ceea ce trebuie evidenţiat în mod special este tratarea tuturor problemelor în lumina celor mai noi cunoştinţe. Astfel, de exemplu, pe lîngă compuşii gazelor nobile, cunoscuţi numai de cîţiva ani şi care constituie un subiect tratat pe larg, cu detalii de structură, noi combinaţii abia raportate în literatura de specialitate sînt deja „prinse" în această lucrare: trioxidul de carbon sau altele. De asemenea, prezentarea materialului „la zi" în domeniul structurii atomilor şi moleculelor sau al combinaţiilor anorganice reprezintă una din trăsăturile cărţii de faţă. Aceeaşi amprentă modernă se remarcă şi în sistematizarea capitolelor de chimie anorganică, adoptîndu-se o sistematizare după structura învelişului electronic al atomilor. Acest mod de prezentare contribuie la fundamentarea cunoştinţelor dobîndite în cadrul capitolelor consacrate structurii atomului şi, fiind în concordanţă cu mecanica cuantică, serveşte celui ce studiază materialul să stabilească legătura strînsă între această disciplină şi chimie. În ceea ce priveşte modul cum este tratată structura atomului, trebuie subliniat că autorii s-au străduit să cuprindă tot ce se cunoaşte pînă acum în această direcţie, expunînd la un nivel mediu-superior cunoştinţele de bază privitoare la atom. Străduinţa lor se concretizează prin claritatea expunerii şi facilitatea însuşirii noţiunilor tratate.

În cadrul **Chimiei generale** se fac incursiuni în termodinamica chimică şi cinetică chimică, în fizică şi chimie-fizică, în electrochimie şi chimie coloidală, căutînd a da un bagaj de cunoştinţe cît mai bogat pentru a putea fi mai bine aprofundat materialul ce se expune cu privire la elemente şi combinaţiile lor. Ar trebui subliniată seriozitatea cu care este tratată structura cristalelor şi mai ales noţiunilor despre metale.

La fiecare grupă de elemente se studiază mai întîi caracterele generale ale grupei şi apoi la fiecare element în parte se expun modul de obţinere, importanţa industrială şi tehnică, proprietăţi şi obţinerea compuşilor, insistînd asupra combinaţiilor mai importante. Este foarte util că s-a acordat o atenţie deosebită acelor compuşi care constituie produse de importanţă ale industriei noastre, făcînd dese incursiuni în tehnologiile respective.

Despre această carte s-ar mai putea spune multe lucruri bune, de exemplu modul de expunere a noţiunilor despre acizi şi baze etc.

L. ONICIU şi I. ZSAKO: **Chimie fizică** vol. 2. Bucureşti, Editura tehnică, 1968, 422 p., 166 fig., 60 tabele

Al doilea volum de chimie fizică este consacrat stărilor de agregare şi termodinamicii chimice. Autorii au urmărit să dea un material la nivel superior, în care expunerea clară şi concepţiile moderne să constituie o caracteristică de bază. Ei s-au adresat în primul rînd chimiştilor şi inginerilor chimişti din institutele de cercetări şi industrie, aşa încît acest mod de a trata subiectele deveneau obligatorii. Nu s-a pierdut din vedere că în condiţiile actuale o foarte bună cunoaştere a fenomenelor fizico-chimice este esenţială atît pentru cercetători, cît şi pentru tehnologi, şi tocmai în acest scop s-a editat această lucrare, în care, pe lîngă tratarea pur teoretică a fenomenelor, se discută pe larg cazurile reale. Aceasta este de maximă importanţă şi foloseşte nu numai la însuşirea materialului, ci şi la utilitatea sa aplicativă. Ar trebui reţinut de asemenea că nu s-a abuzat de teoretizări şi formule matematice, deşi se tratează temeinic fiecare aspect teoretic.

După ce se tratează gazele perfecte şi legile lor, se dezvoltă materialul privitor la gazele reale, subliniind proprietăţile acestora (viscozitatea, conductibilitatea termică, difuziunea etc.).

Era de aşteptat ca structurii cristaline să i se acorde precădere, avînd în vedere importanţa sa. Reţelele ionice sînt mult dezvoltate, insistîndu-se asupra proprietăţilor lor. Reţelele atomice şi moleculare sînt bine expuse, în ultimul caz discutîndu-se clatraţii. Caracterele specifice ale reţelelor metalice au constituit un alt subiect tratat pe larg, cu introduceri în semiconductoare şi magnetism.

Pentru lichide s-a acordat un capitol redus ca spaţiu.

După expunerea noţiunilor fundamentale ale termodinamicii chimice se dezvoltă fiecare din cele trei principii, insistîndu-se asupra legilor legate de acestea. Se acordă o mare atenţie noţiunilor de entropie şi entalpie, făcîndu-se referiri la cazuri posibile în practică.

Problemele ridicate de echilibrele de faze în sisteme mono-, bi- şi tricomponente sînt pe larg abordate, subliniindu-se factorii care influenţează în fiecare caz. Legătura cu cazurile reale este evidentă şi prin aceasta cartea dobîndeşte o importanţă aparte. În mod special, sistemele bicomponente au căpătat un accent deosebit, studiindu-se echilibrele gaz-lichid, cele în cazul amestecurilor de două lichide (miscibile, parţial miscibile şi nemiscibile), precum şi echilibrele solid-lichid sau solid-gaz.

Pentru echilibrele chimice se arată modul de determinare a constantei de echilibru, factorii care influenţează echilibrul şi se discută condiţiile în care se stabilesc echilibrele chimice omogene şi eterogene.

Noţiunile de termodinamică statistică date în carte constituie o contribuţie importantă pentru studiul fizico-chimic al proceselor. Incursiunile în mecanica statistică şi teoria statistică a soluţiilor sînt foarte utile, exemplificările şi problemele prezentate întregind materialul.

AL. KRAUS: **Manualul lacurilor de nitroceluloză** — Partea a IV-a. Răşini. (Handbuch der Nitrocelluloselacke — Teil IV, Harze) Berlin, 1966

În seria lucrărilor publicate de acelaşi autor privind lacurile de nitroceluloză, în care partea I se referă la dizolvanţi, partea a II-a la lacuri de nitroceluloză, partea a III-a la plastifianţi, ultima parte (a IV-a) se referă la utilizarea răşinilor naturale şi sintetice în fabricarea lacurilor de nitroceluloză.

În prima jumătate a manualului privind răşinile, se prezintă unele proprietăţi generale ale răşinilor şi comportarea comparativă a acestora în stare liberă, în soluţie de lac, în pelicula lacului, precum şi comportarea răşinilor la acţiunea unor agenţi externi.

În descrierea comportării răşinilor ca atare se acordă o atenţie deosebită culorii şi mai ales capacităţii de dizolvare.

Comportarea răşinilor în soluţiile de lac vizează îndeosebi viscozitatea conferită soluţiilor, posibilitatea diluării lacurilor nitrocelulozice conţinînd diferite răşini, cu alcool etilic sau izopropilic. În acelaşi capitol se prezintă date privind influenţa răşinilor asupra rezistenţei la lumină şi asupra conductibilităţii electrice a lacurilor nitrocelulozice. O atenţie deosebită se acordă problemelor privind comportarea răşinilor în pelicula de lac, influenţa plastifianţilor, efectele asupra sicativităţii şi efectele asupra proprietăţilor mecanice ale peliculei de lac.

În tratarea problemelor de comportare a răşinilor faţă de agenţi externi se dau date, de asemenea sub formă de tabele, privind rezistenţa la lumină, la încălzire, la răcire, la umiditate, rezistenţa faţă de alcalii şi faţă de alţi agenţi externi.

Cea de-a doua parte a manualului este destinată descrierii diferitelor răşini naturale şi sintetice. În această parte nu se face descrierea compoziţiei chimice şi nici nu se descriu procedee de fabricare. În schimb aici se descriu caracteristicile generale ale tipului de răşină în cauză, privite din punct de vedere al utilizării lor în fabricarea lacurilor nitrocelulozice, după care se exemplifică, — cu date de cele mai multe ori sub formă de tabele, — caracteristicile şi comportarea diferitelor sortimente de răşini sub denumirile cu care se comercializează.

La sfîrşitul manualului se prezintă tabele cu principalele caracteristici ale răşinilor folosite în fabricarea lacurilor nitrocelulozice.

În acest manual, autorul a evitat să trateze aspecte teoretice legate de utilizarea răşinilor în fabricarea lacurilor nitrocelulozice şi se limitează doar la prezentarea acelor date ce sînt utile în procesul de fabricaţie.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

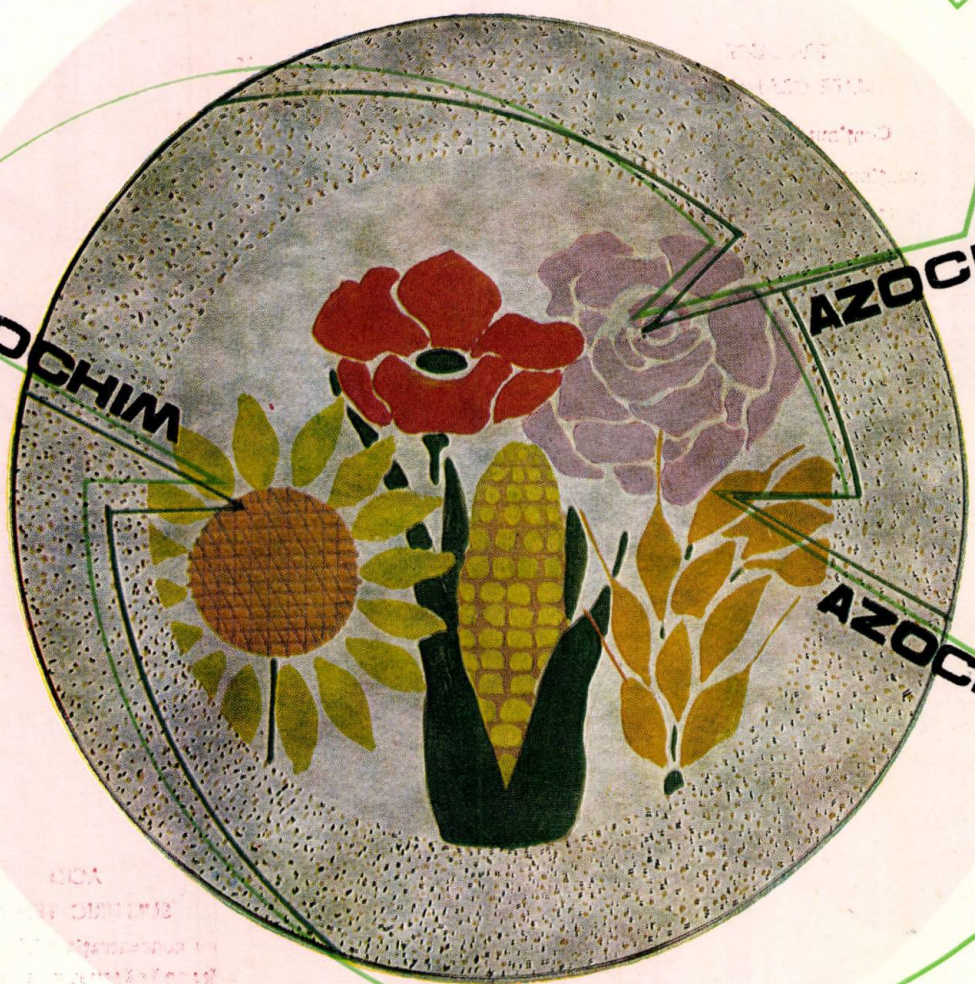
COMBINATUL DE INGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce :

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998 %



COMBINATUL de îngrăşăminte chimice TURNU MAGURELE

PRODUCE UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

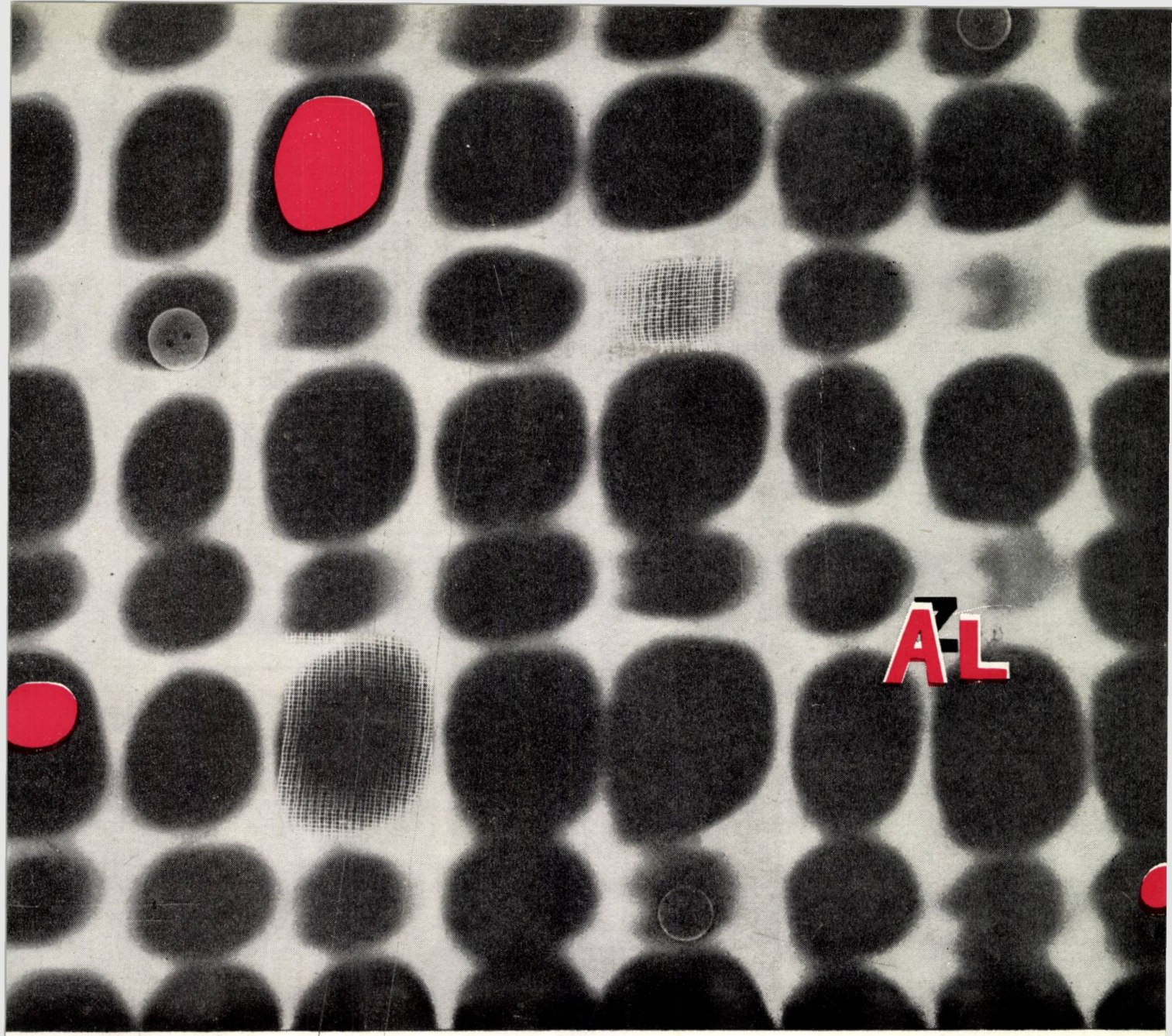
- Tipul I; 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II; 23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III; 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% KO)

ÎNGRĂŞĂMINTELE COMPUSE GRANULATE SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONŢINUT DE 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentraţia 95,5—98,5%
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULAŢIE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

- Calit. I cu max. 98% Na_2SiF_6 şi max 0,5% umiditate
- Calit. II cu max. 95% Na_2SiF_6 şi max. 1% umiditate



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT AMONIU:
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  umiditate: max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

MEDICAMENTE
DE
SINTEZĂ

SINTOFARM

BUCUREȘTI

PRODUCE:

ACALOR, comprimate și supozitoare.
ACID NICOTINIC, care intră în compoziția drajeurilor polivitamine.
CARBICOL, capsule gelatinoase.
CICLORAL, comprimate.
FENILBUTAZONA, drajeuri și soluții injectabile.
NICOTINAMIDA (Vitamina PP), comprimate și soluții injectabile.
SCOBUTIL, comprimate și soluții injectabile.
TOLBUTAMID, comprimate.
GIROSTAN (TIOTEPA), soluții injectabile.
LIDOCAINĂ, (XILINĂ), soluții injectabile.

DERO

DETERGENȚI CONDIȚIONAȚI GRANULE

Alba (Dero) Super

Produsul Alba (Dero) Super este indicat la spălarea obiectelor de bumbac, in și cînepă.

Dero Ideal

Produsul este folosit în special, pentru spălarea țesăturilor albe din fibre de bumbac, in și cînepă.

Dero Cristal

Produsul este folosit în special pentru spălarea albiturilor din bumbac, in și cînepă.

Alba (Dero) Lux

Alba (Dero) Lux este folosită la spălarea obiectelor de lînă, mătase, fibre sintetice.

DETERGENȚI CONDIȚIONAȚI LICHIZI

Detergent condiționat lichid tip A-NII 3475/1966

Detergentul lichid tip A, este destinat spălării autoturismelor, autobuzelor, obiectelor emailate sau protejate cu vopsea tip Duco alchidal, clorcauciuc și a obiectelor de ceramică, sticlă, mase plastice.

Detergent condiționat lichid tip B-NII 3475/1966

Produsul se folosește pentru spălarea vagoanelor, a utilajelor de tot felul, a cutiilor de conserve etc.

Detergent condiționat lichid tip C-NII 3475/1966

Produsul se folosește pentru spălarea pieselor de mașini, a pieselor de motoare și a utilajelor de foraj.

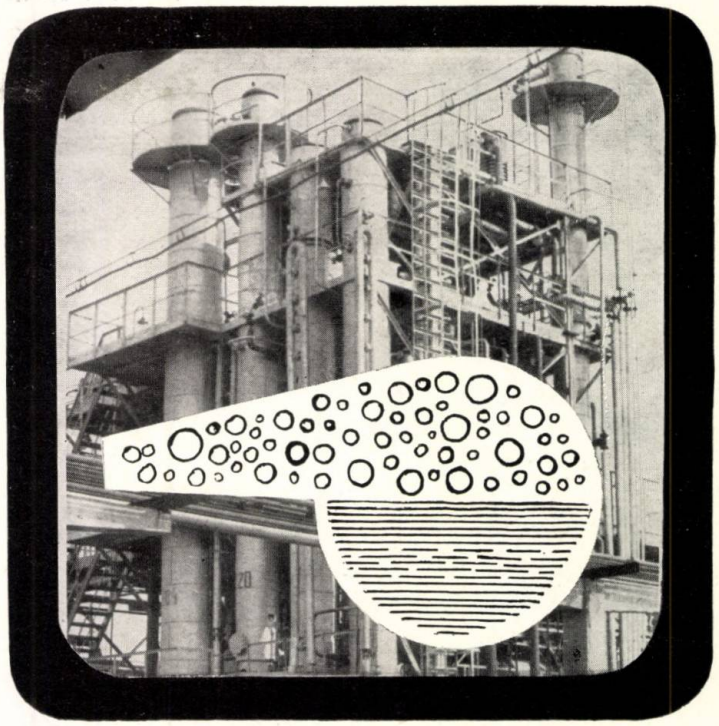
ACIZI NAFTENICI DISTILAȚI

Acizii naftenici distilați se utilizează ca materie primă la fabricarea săpunurilor și a naftenaților metalici.

NAFTENAȚI METALICI

Naftenat de cobalt

Naftenații de cobalt se utilizează ca antioxidanți în industria chimică de sinteză și în industria lacurilor și vopselelor ca sicativ.



DERO

FABRICA de produse PETROCHIMICE

DERO

Naftenat de mangan

Naftenații de mangan se întrebuințează în industria lacurilor și vopselelor ca sicativi de suprafață și de profunzime.

Naftenat de plumb

Naftenații de plumb se utilizează ca sicativi în industria lacurilor și vopselelor.

METILETILCETONĂ N.I.I. 2458/1967

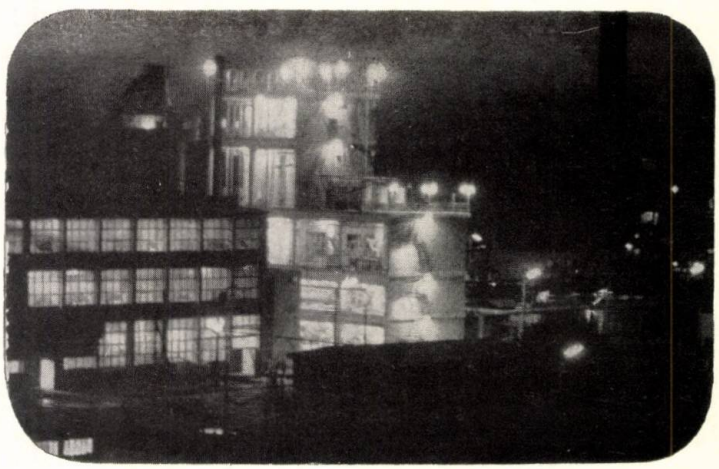
MEC-ul se utilizează ca solvent și agent selectiv la deparafinarea uleiurilor etc.

ETILMERCAPTAN N.I.I. 2459/1965

Etilmercaptanul se utilizează ca odorizant pentru gazele combustibile.

INSECTICID HORTICOL

Produsul se utilizează ca insecticid în pomicultură în timpul repaosului vegetativ.



PRODUCE

BRONHODILATIN

Preparat sintetic din grupa adrenalinei cu puternică acţiune bronhodilatatoare. Spre deosebire de adrenalină, tonusul şi motilitatea musculaturii gastro-intestinale sînt în mică măsură influenţate de Bronhodilatin.
Se indică cu rezultate foarte bune în:
Astm bronşic, bloc cardiac, criză nitritoidă, edem angioneurotic.

CLORAMFENICOL PALMITAT

Păstrînd toate caracteristicile Cloramfenicolului, esterul palmitic al acestuia, prezintă în plus avantajul de a nu fi amar, ceea ce permite administrarea lui fără dificultate, în special la copii.

„Gatenica"
FABRICA DE MEDICAMENTE

Bucureşti — Bulevardul
Ilie Pintilie 40—42
Sectorul I
Telefon 11.38.16

LIVREAZĂ

LANATOZID C SOLUŢIE 1%

Cardiotonic, cu acţiune comună tuturor digitalicelor şi specifică prin aceea că acumularea în miocard este mult mai puţin importantă decît la alte digitalice.

RENOGAL — SINONIM ROWATINEX

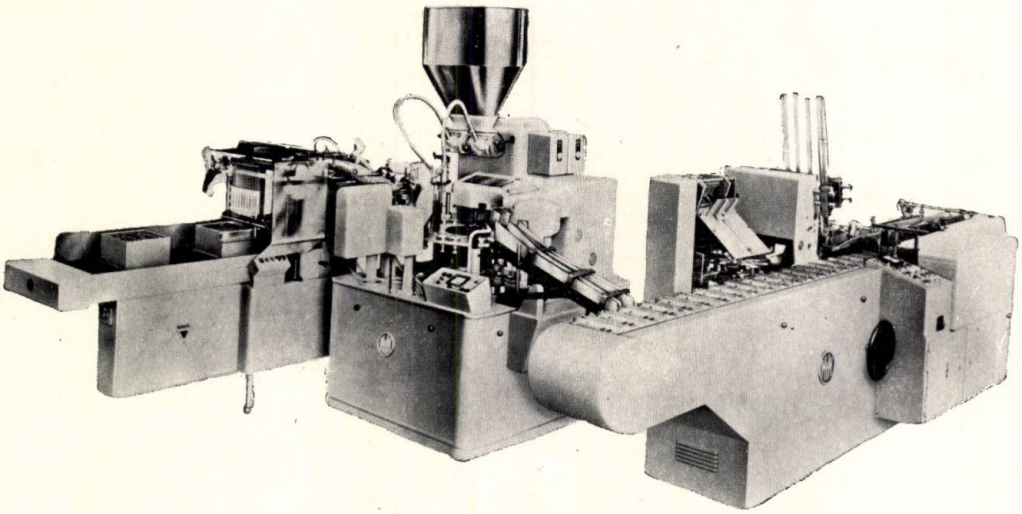
Medicamentul, prin creşterea irigatului renal, împiedică formarea calculilor renali. Activarea diurezei şi efectul spasmolitic al preparatului determină eliminarea microcalculilor renali.

DECADERM

Produs cu puternică acţiune antibacteriană şi antifungică, activ faţă de germenii Gramm negativi şi Gramm pozitivi, bacili acido rezistenţi.

STAMICIN — OVULE

Antibiotic cu spectru larg antimicotic, fiind deosebit de activ faţă de Candida albicans.

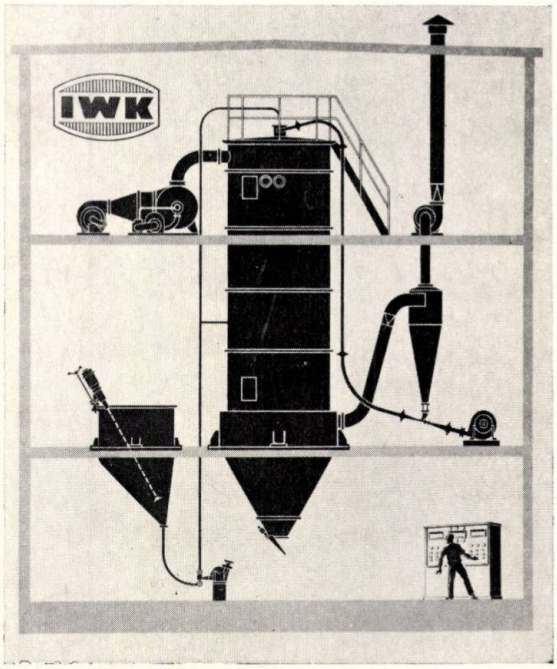


MAȘINILE DE AMBALAT MfM

Programul nostru de fabricație cuprinde mașini pentru umplerea și închiderea tuburilor de metal sau mase plastice, mașini pentru ambalaje de carton pînă la o productivitate de 300 cutii/minut, mașini pentru ambalarea de porții de alimente, mașini pentru umplerea pungilor de ceai.

CONFERINȚA DE LA BUCUREȘTI

La 9.10.1968 de la ora 9,00 la 10,30 în sala Clubului Finanțe-Bănci str. Doamnei 2, despre „Mașini de ambalat". În continuare discuții tehnice pe marginea conferinței.



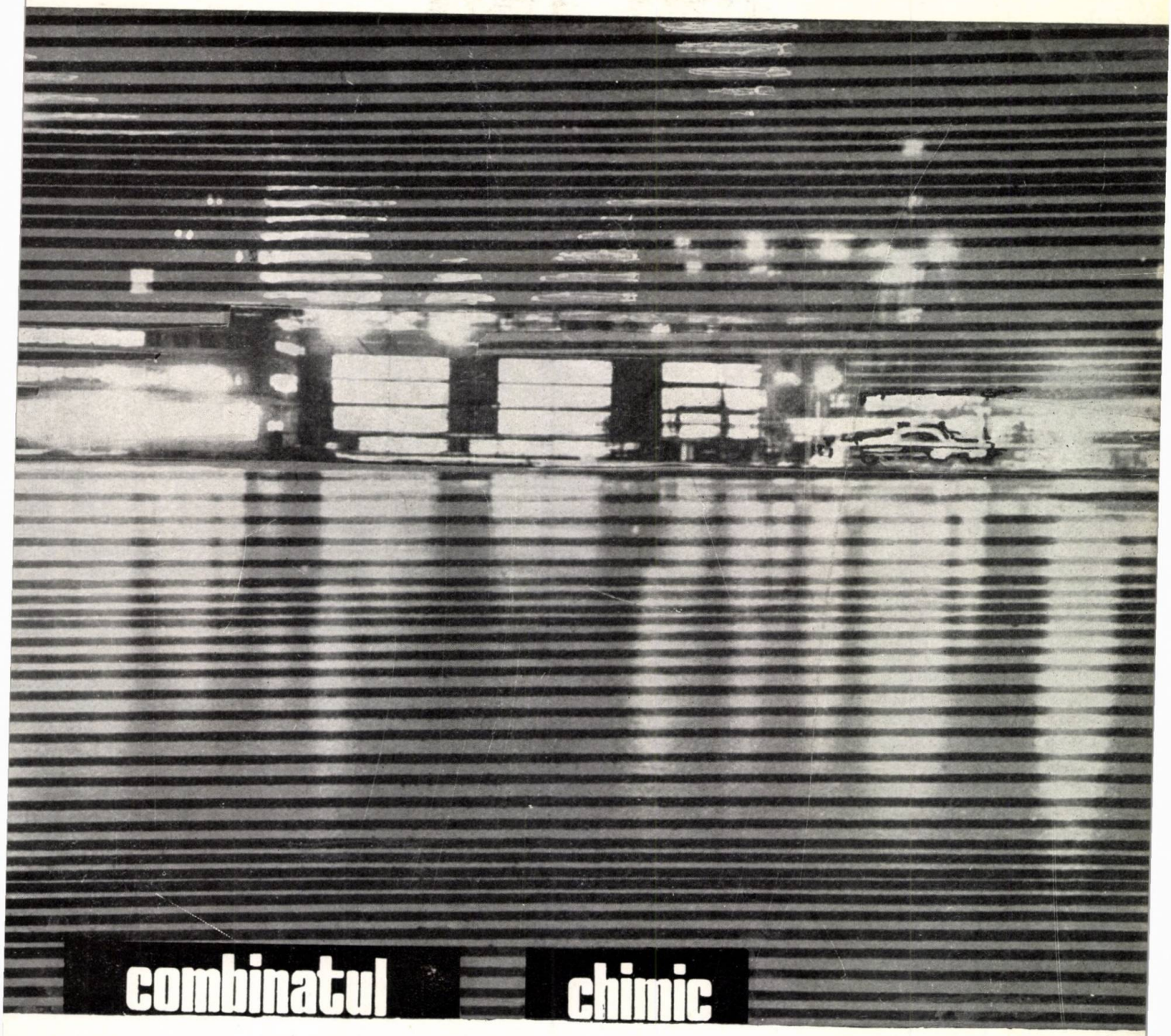
INSTALAȚILE ÎN DOMENIUL TEHNOLOGIEI DE FABRICAȚIE - IWK

Sînt utilizate cu mult succes în toate colțurile lumii pentru fabricarea de produse pulverulente din soluții, suspensii și emulsii. Cu ajutorul uscătoarelor de pulverizare IWK se asigură o uscare rațională și în bune condiții a diferitelor produse.

CONFERINȚA DE LA BUCUREȘTI

La 9.10.1968 de la ora 12,30–13,30 în sala Clubului Finanțe-Bănci str. Doamnei 2, despre „Instalații de uscătoare de pulverizare". În continuare discuții tehnice pe marginea conferinței.

IWK INDUSTRIE-WERKE KARLSRUHE Aktiengesellschaft ● 75 Karlsruhe, West Germany



combinatul chimic

Îrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu tehnică (carbid).
Bicromat de sodiu.
Sodă caustică soluție.
Acid clorhidric.
Clorură de calciu (calcinată și hidratată).
Hipoclorit de sodiu.
Sulfat de sodiu farmaceutic.
Sulfat de sodiu anhidru.
Acid sulfuric tehnic tip D.
Sulfat de aluminiu tehnic.
Sulfoaluminat de calciu.
Policlorură de vinil tip E.
Oxid de zinc cal. I și II.

PRODUSE CERAMICE:

Plăci de faianță: albe, colorate.

Gresie ceramică antiacidă: inele Raschig, plăci pentru pardoseală gri și roșii, cărămizi antiacide, tuburi și piese de legătură.

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFOGRAF

MEDICAMENTE

UMB

BUCUREȘTI

B-DUL ION ȘULEA NR. 246

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR PRODUCĂTOARE DE PRODU ALIMENTARE:

VITAMINA C DE UZ ALIMENTAR

Acid ascorbic (VITAMINA C) sub formă de pulbere cristalină albă.

Conținut minim în acid ascorbic 94%.

Vitamina C joacă un rol important în procesul de nutriție, stimulează proce de oxido-reducere-tisulară și are acțiune antitoxică și antiinfecțioasă.

Organismul uman și animal, avînd posibilitatea să sintetizeze Vitamina C, necesară administrarea ei fie prin folosirea de concentrate naturale sau tratan medicamentos.

Necesarul de Vitamina C în organismul uman și animal e mare, deoarec participă activ la toate procesele celulei vii, iar excesul nu e dăunător.

Nu s-au observat simptome toxice chiar în cazul folosirii unor doze c 3—5 g/zi.

Prezența Vitaminei C în alimentația zilnică e o necesitate vitală pentru c nismul uman și animal, întrucît lipsa ei produce oboseală, rezistență scăzut infecții, apatie etc.

Avînd în vedere rolul Vitaminei C în organismele vii, pe piața mondială prezentate din ce în ce mai mult produse alimentare de larg consum vitaminiz sub denumirea de „aliment vitaminizat".

Vitamina C are rolul de a compensa pierderile datorită procedeelor tel logice, la conservarea și depozitarea legumelor.

Vitaminizarea conservelor de legume și fructe are drept scop ridicarea co nutului vitaminic la o valoare cît mai ridicată, pentru a compensa lipsa vitamin în alimentația de iarnă și primăvară.

Pe lîngă rolul său vitaminizant, Vitamina C exercită și un rol important asu stabilității unor preparate alimentare.

Schimbările de culoare și gust pe care le suferă fructele și legumele în tin prelucrării, datorită unor reacții enzimatice, pot fi evitate prin introducerea u agent reducător, cum ar fi acidul ascorbic.

În cazul produselor congelate, acidul ascorbic acționează ca antioxidant și i bitor al reacțiilor enzimatice, în scopul menținerii culorii, aromei și texturii p duselor.

Alimentele care se vitaminizează cu acid ascorbic sînt:

COMPOTURI, CONSERVE DE FRUCTE ȘI LEGUME, PEȘTE, VINURI, BO BOANE ȘI CARAMELE.

MODUL DE PREZENTARE

Pungi de polietilenă introduse în pungi de hîrtie de: 1, 5 10 kg, sau ambalaje la cererea beneficiarului.

De ce sticla QVF este recunoscută ca cel mai bun material pentru conductele folosite în procedeele de prelucrare modernă?

Rezistență mare la coroziune

Conducta QVF este confecționată din sticlă borosilicică, cu coeficient de dilatație mic. Această sticlă rezistă la mai multe substanțe chimice decît orice alt material folosit în industria chimică și de prelucrare. De fapt ea rezistă la aproape toate substanțele chimice cunoscute, cu excepția acidului fluorhidric, fosforic, în soluții concentrate și de hidroxizi alcalini.

O analiză tipică a sticlei QVF (greutatea în %)

Silice (SiO_2)	80,60
Oxid de sodiu (Na_2O)	4,15
Oxid de aluminiu (Al_2O_3)	2,20
Oxid de fier (Fe_2O_3)	0,04
Oxid de bor (B_2O_3)	12,60
Oxid de calciu (CaO)	0,10
Oxid de magneziu (MgO)	0,15
Clor (Ci)	0,10

Înaltă rezistență termică-Dilatare termică redusă

Sticla borosilicică QVF are un coeficient de dilatare termică de 32.10^{-7}/°C între 0 și 300°C. Astfel, dilatarea termică a segmentelor de conductă instalate este practic neglijabilă. Sticla QVF permite folosirea conductelor pînă la 300°C cu variații de temperatură de 150°C.

Devierea de la coaxialitate nu este o problemă

Afară de racordurile plane, conductele au și posibilitatea unor racorduri sferice, ceea ce permite orientarea conductei. Reglarea axei și schimbarea direcției pînă la 3° se realizează fără dificultate.
Afară de aceasta se pot folosi mufele P.T.F.E.-QVF care permit orientări în orice direcție și asigură rezistența instalației la vibrații.

Nici un pericol de contaminare cu elemente trasoare

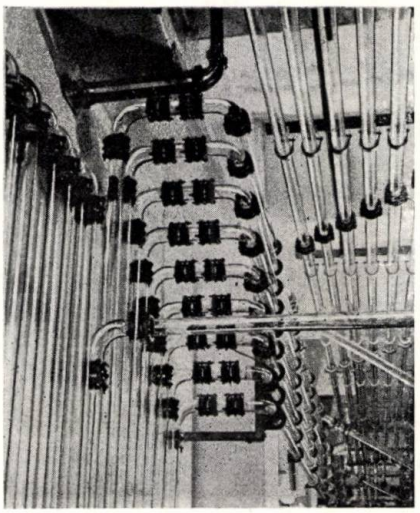
Dat fiind că sticla borosilicică nu conține aproape nici un metal trasor, ca de exemplu cupru, zinc, plumb, mangan, crom, arsen și bariu, conducta de sticlă QVF nu poate contamina substanțele pe care le transportă.

Depuneri reziduale reduse și o mai mare puritate a produselor

Înalta rezistență la coroziune și suprafața foarte lucie a conductei de sticlă QVF nu permit depuneri reziduale și nici acumularea de impurități și particule. Astfel se reduce contaminarea produselor și se facilitează curățirea conductei.

Transparența

Transparența conductei de sticlă QVF permite verificarea vizuală instantanee a circulației, culorii, purității sau clarității produselor.



O gamă completă de dimensiuni accesorii

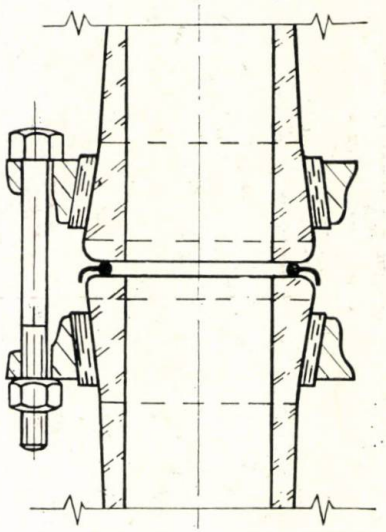
Conductele de sticlă QVF pot fi livrate în sortimente cu diametru interior variind de la 15 la 600 mm și în lungimi pînă la 3 m. Gama completă a unităților standard permite flexibilitate la instalare:
Țevi cotite, coturi, robinete, racorduri, adaptoare și distanțiere sînt numai cîteva din accesoriile QVF ce pot fi utilizate la instalarea unei conducte QVF.

Racordare ușoară la alte materiale

Racorduri speciale permit adaptarea conductei de sticlă QVF la orice alt material.

Cuplaj etanș

Există diverse forme de cuplare etanșă. Instalația standard se face cu ajutorul unei garnituri interfaciale cu flanșe de sprijin din material plastic sau metal, care sînt bulonate pentru a menține racordul rigid. Materialul garniturii este în mod normal P.T.F.E. care dispune de o rezistență chimică asemănătoare sticlei.



Aranjament de racord tip arătînd garnitura semi-inelară din P.T.F.E. în poziție.

Instalații și conducte de sticlă QVF pot fi văzute la Standul Nr. D.138, al Expoziției Industriale Britanice, din București, între 17 și 27 octombrie 1968.

QVF Limited

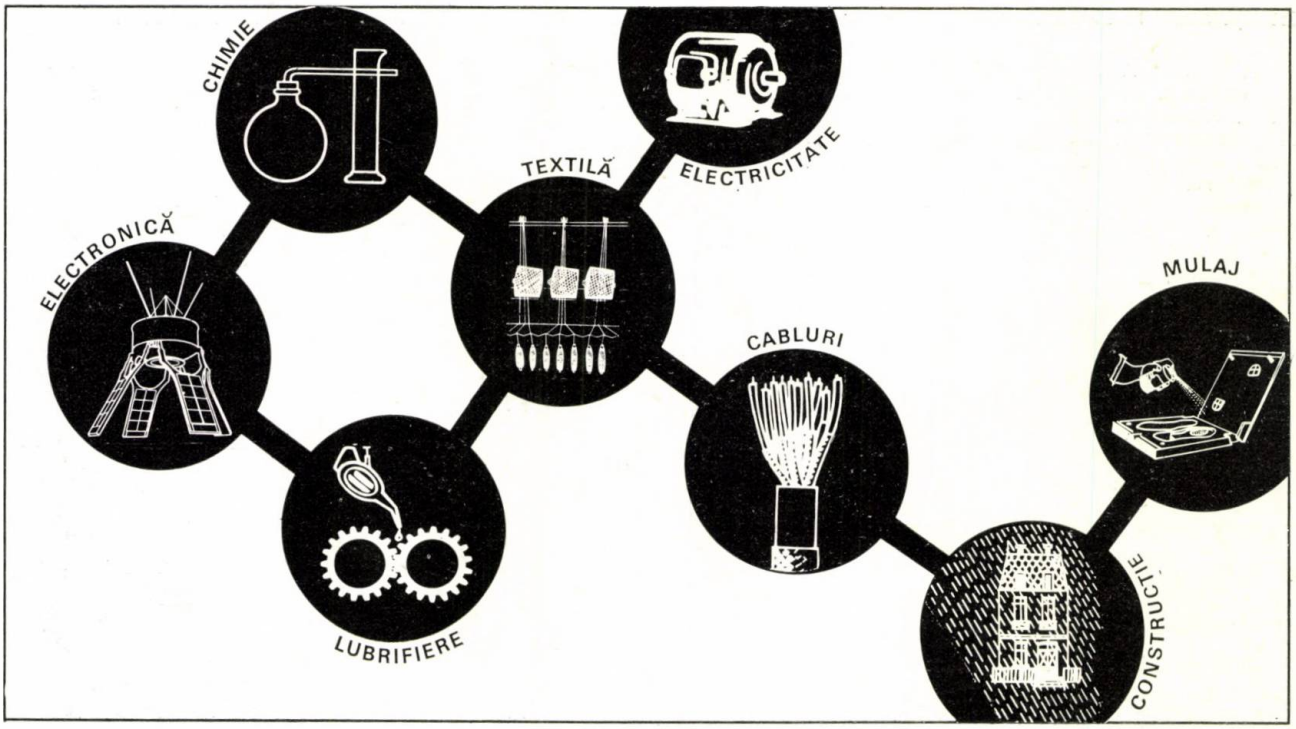
Duke Street, Fenton, Stoke-on-Trent, Staffs., Anglia.
Tel: Stoke-on-Trent 32104/8 Grams: QVF Stoke-on-Trent Telex: 36120

PUBLICOM

SISS
SILICONES

SOCIETE INDUSTRIELLE DES SILICONES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13.500.000 FRANCS - R.C. SEINE 55 B 4959
10, avenue Franklin-D.-Roosevelt - Paris 8e - FRANCE tél. 225.95.89



O SOLUȚIE SILICONICĂ . . . . . .

Stabilitate termică
Neutralitate chimică
Putere hidrofugă
Imiscibilitate cu substanțe organice
Tensiune superficială redusă
Proprietăți electrice excelente

TALON DE DECUPAT

Domnul . . . . . .

Adresa . . . . . .

Întreprinderea . . . . . .

Pentru orice informații tehnice sau vizite ale tehnicienilor noștri, vă rugăm a ne retrimite acest talon de răspuns indicînd adresa dvs. exactă.

1. EMULSII

Scoatere din forme — Hidrofugare — Înmuiere (de turnare)

2. UNGERE ȘI PREPARAREA COMPUȘILOR

Ungere — Etanșare — Scoaterea din forme (de turnare)
Compuși cu bisulfuri de molibden „Molyslip"

3. FLUIDE

Produse cosmetice. Agenți de întreținere
Aditivi pentru vopsele — Ungere.
Aditivi pentru spume poliuretanice
Uleiuri pentru pompe de difuzie
Fluide hidraulice — Scoaterea din forme (de turnare)

4. ELASTOMERI „SILASTENE"

Formarea — Extruderea — Impregnarea.
Acoperire cu strat protector — Acoperirea

5. ELASTOMERI LA RECE

Executarea formelor — Acoperirea cu strat protector
Cauciucare — Adeziune — Etanșare

6. AGENȚI ANTISPUMANȚI

7. AEROSOLI

Scoaterea din forme de turnare — Antispumanți — Hidrofugare

8. RĂȘINI ȘI LACURI

Vopsele — Lianți și aditivi — Hidrofugare
Izolații electrice.

9. ADEZIVI

HOECHST-WACHSE

Cine este obişnuit să pretindă calitate şi economicitate, prelucrează cu prioritate SORTURILE DE CEARĂ HOECHST, materii prime verificate, pentru producerea cerii de parchet, cremei de întreţinere a încălţămintei şi obiectelor de marochinărie, politurilor auto şi mobilă, hîrtiei carbon şi lucioasă, emulsiilor parafinice, lubrifianţilor şi cernelurilor tipografice.
Folosind cerurile HOECHST se obţine un luciu deosebit. Cerurile sînt consistente şi prezintă calităţi neîntrecute pentru prepararea pastelor, sînt uşor emulsionabile, au un înalt grad de puritate şi prezintă o calitate constantă.
La cerere vă trimitem cu plăcere material informativ.
Serviciul nostru de informaţii pentru tehnica aplicării vă stă la dispoziţie.

006027—Rg

HOECHST

Farbwerke HOECHST AG este una dintre marile întreprinderi chimice din lume.
În afară de societăţile afiliate Kalle AG, Knapsack AG, Behringwerke AG şi Industriile chimice Albert, de întreprinderea noastră mai aparţin societatea Messer Griesheim GMBH, societatea Friedrich Uhde GmbH şi alte participaţii din ţară şi din străinătate.
Programul de livrare cuprinde toate domeniile chimiei moderne: materii colorante, pigmenţi, tenside, materiale auxiliare pentru industria textilă, eteri de celuloză, produse intermediare, medicamente, chimicale fine farmaceutice, seruri, vaccinuri, materii prime pentru industria lacurilor, solvenţi, chimicale organice şi anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre chimice, materiale sintetice, îngrăşăminte, produse fitofarmaceutice, folii, aparate şi produse pentru tehnica reproducerii, maşini, aparate şi unelte pentru tehnica sudurii şi tehnica temperaturilor joase, gaze industriale, precum şi planificarea şi construcţia de instalaţii chimice.

FARBWERKE HOECHST AG 6230 FRANKFURT/MAIN 80
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

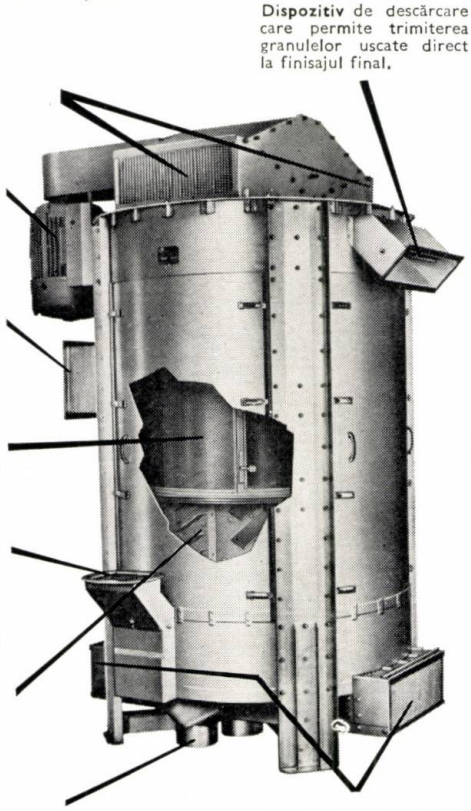
USCĂTOR HART
—CARTER Spin—Away®

sporeşte brusc producţia de cauciuc cu 11,6%, la Uzinele Goodrich—Gulf Chemicals, Inc.

Uzinele Goodrich — Gulf din Virginia de Vest (S.U.A.) produc stiren-butadien (SBR) de înaltă puritate şi granule SBR cu mare conţinut de stiren, pentru fabricile de cauciuc. Granulele părăsesc extruderul la circa 250°F. Ele trebuie să fie răcite la circa 140°F dacă sînt puse în pachete şi sub 100°F dacă sînt puse în saci.

Sistemul de răcire şi deshidratare a granulelor cu cinci transportoare vibratoare, pulverizarea apei cu suflător de aer, cu o capacitate de 40 000 cfm era prea complicat, diminua producţia şi calitatea produselor.

Întregul sistem a fost înlocuit cu un răcitor simplu cu aducerea apei pe un jgheab şi prin uscătorul Hart Carter Spin — Away. Granulele de cauciuc sînt răcite acum şi uscate fără întrerupere şi dificultăţi, 24 de ore din 24, cu recircularea continuă a apei. Dispozitivul lucrează curat, fără întreruperi şi furnizează produse superioare. Deshidratează reziduurile de răşini mai repede, la costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale.



Priză de aer superioară cu filtre rapide de schimbare sau curăţire

Dispozitiv de descărcare care permite trimiterea granulelor uscate direct la finisajul final.

Motorul de antrenare, ansamblul rotorului numai principalul organ mobil

Ieşire pentru aerul umed

Sita perforată permite scurgerea apei prin ea; este fixată în secţii pentru a înlesni curăţirea

Admisia reziduurilor primeşte încontinuu granule umede de răşini

Paletele ridicătorului răsucesc rotorul pentru a azvîrli granulele umede pe sită.

Scurgerea principală pentru scurgerea apei operaţionale şi evacuarea curentului de apă pentru curăţire

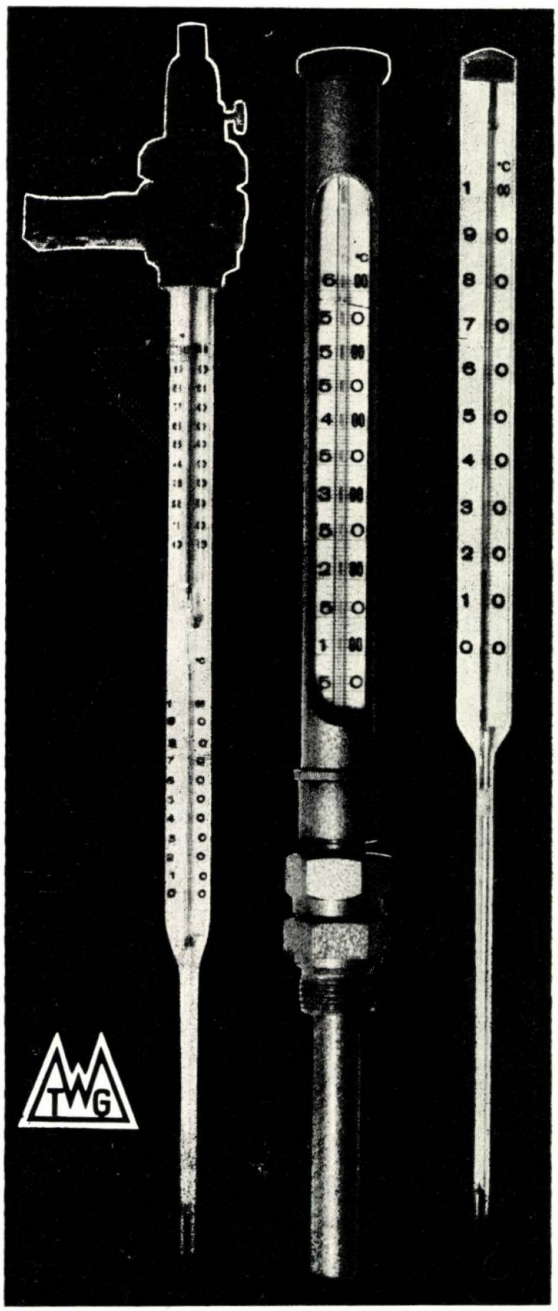
Priză de aer inferioară cu filtre.

Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12 000 lb (1 lb = 0,435 kg) pe oră

Informaţii complete la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi.

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
U.S.A. Cable Address: CAMACO
655 Nineteenth Ave. N.E. • Minneapolis, Minn. U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY



O PERFECŢIUNE A PREZENTULUI, UN PRODUS AL TRADIŢIEI ŞI AL PROGRESULUI

Termometrele de contact tehnico-ştiinţifice sînt dispozitive de precizie produse în Geraberg. Datorită domeniului larg de aplicare în măsurători şi a calităţii sticlei verificate de Oficiul german de metrologie, aceste termometre pot fi întrebuinţate la măsurarea temperaturii gazelor, fluidelor, a metalelor topite şi sărurilor.

Datorită gabaritului de montaj de racordare, pot fi îndeplinite toate cerinţele.

Împreună cu celelalte aparate de laborator, aceste termometre sînt incluse în vastul nostru program de livrări.

Glas Keramik

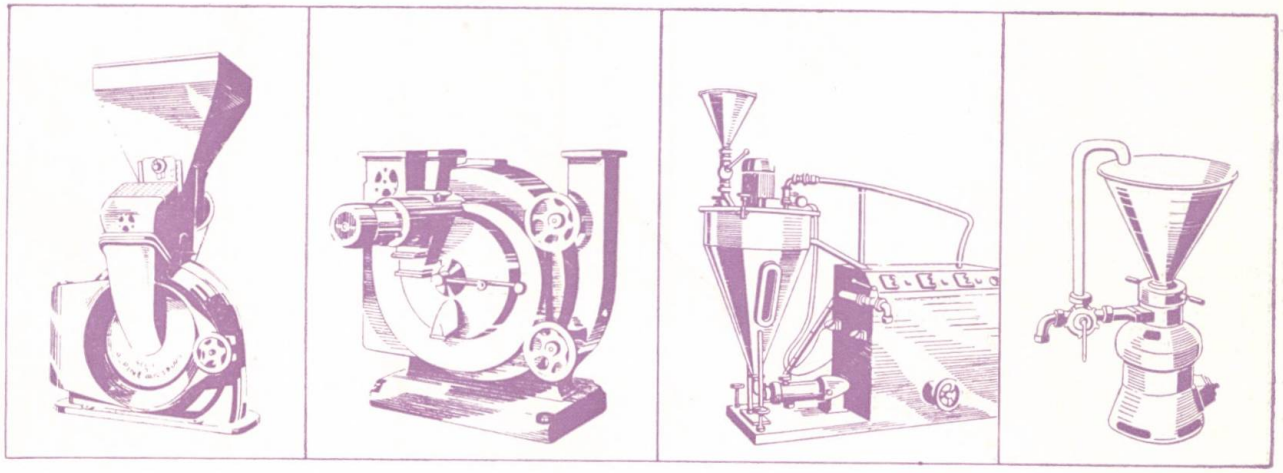
AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK DDR, 108 BERLIN, KRONENSTR, 19—19a

Specialiștii

din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.
Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ — mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori cu sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ — separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni), separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR. *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți mineralii materiale fibroase, îngrășămite, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 21 Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

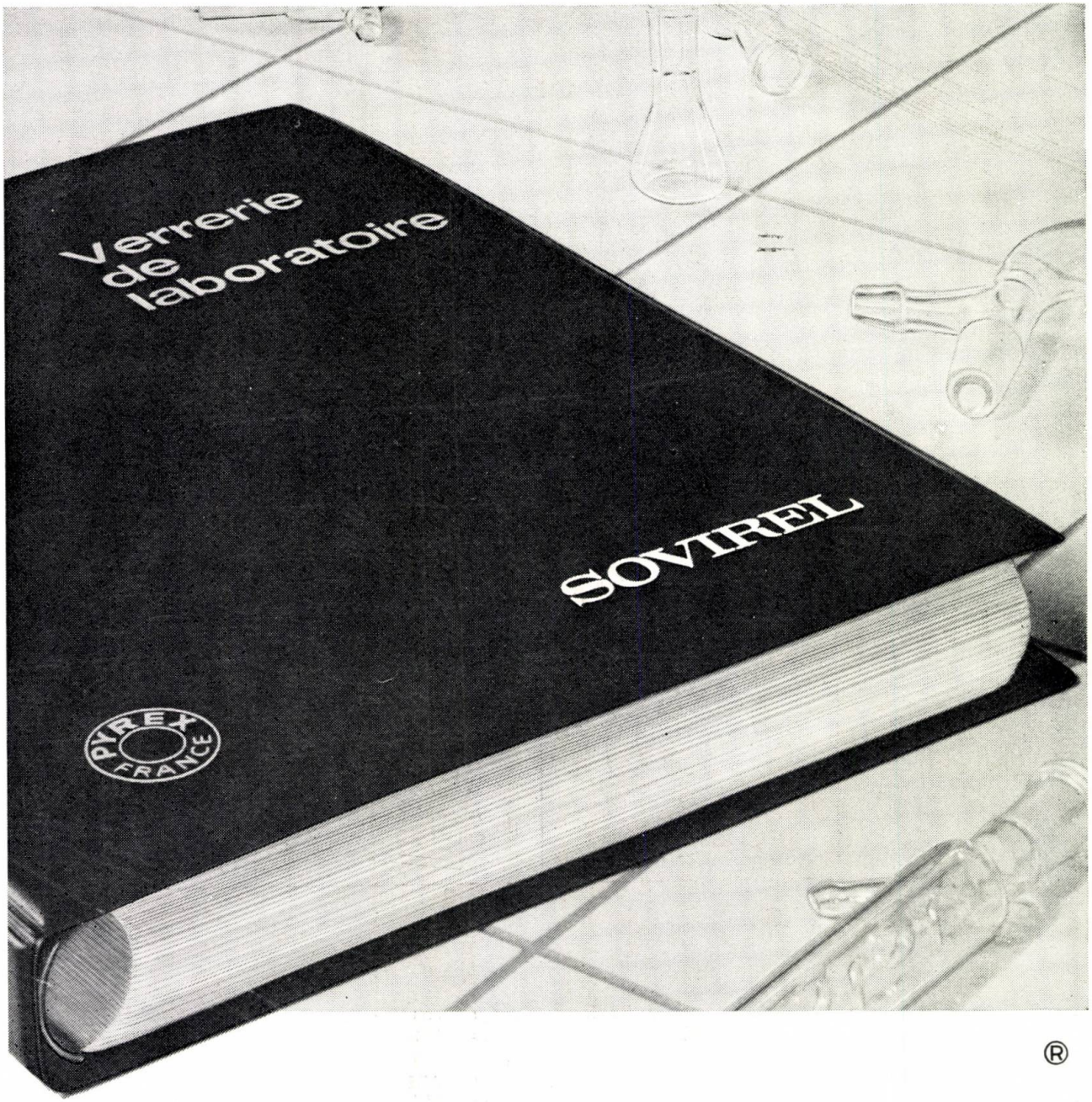
CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost odată reglate, pot fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori, emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București



®

UN INSTRUMENT DE LUCRU ÎN LABORATORUL DV.

Sovirel, specialist european în domeniul sticlei pentru scopuri tehnice, a editat noul său catalog de sticlărie de laborator. Catalog, iată un cuvînt impropriu pentru a caracteriza o astfel de lucrare, deoarece este vorba de fapt de o adevărată „enciclopedie" a sticlei și a aplicațiilor sale multiple în laborator. Mai mult, prin amploarea sa, prin prezentarea sa elegantă, prin ilustrațiile sale numeroase și atrăgătoare, ar putea să împodobească biblioteca dv. . . . dacă nu ar fi menit să devină, în permanență, unul dintre cele mai prețioase instrumente de lucru pentru dv. Noul catalog al sticlăriei de laborator vă va fi trimis gratuit pe baza unei simple cereri.

SOVIREL

27 rue de la Michodière, Paris 2e
France D & G 30—404

Pentru a primi gratuit noul catalog de laborator SOVIREL, trimiteți acest cupon sau scrieți la SOVIREL — 27, rue de la Michodière — Paris 2e — France

NUMELE .....

ÎNTREPRINDEREA .....

DOMENIUL DE ACTIVITATE .....

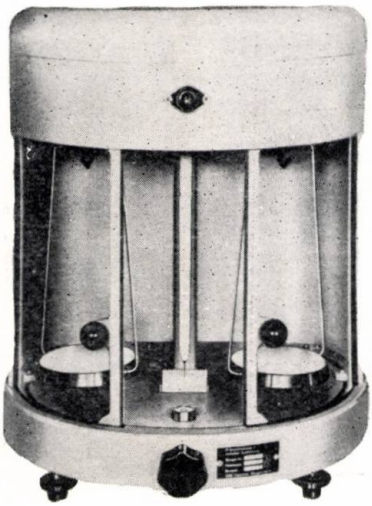
ADRESA .....

Cîntare de precizie
Cîntare pentru analize

Cu ajutorul cîntarelor produse de uzina VEB Wägetechnik RAPIDO pot fi rezolvate toate problemele de cîntărire — deci și ale dumneavoastră.

Mari unități industriale, institute, instituții de învățămînt, laboratoare și unități comerciale din numeroase țări lucrează cu aceste cîntare declarîndu-se pe deplin satisfăcuți cu rezultatele obținute.

Cîntare de precizie tip 612-03



Indicate pentru dozarea rețetelor și amestecurilor, pentru efectuarea de experiențe, ca și pentru verificare și control în secțiile de recepționare din unitățile de producție.

Cîntare cu două talere OWA LABOR tipurile 705.21 . . . 705.51

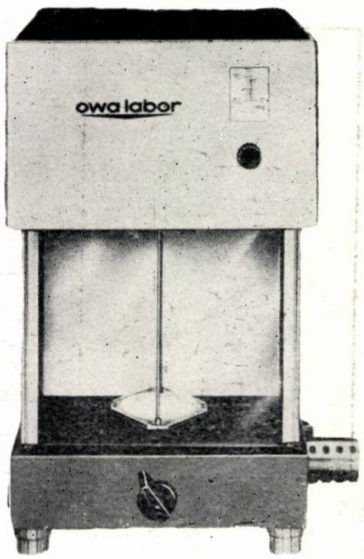
Această serie de tipuri universale cuprinde patru cîntare cu două talere, care funcționează pe baza principiului de compensare și reunește toate avantajele tehnicii moderne de cîntărit.

Pentru prima dată au fost introduse 200 de diviziuni ale scalei.

Dispune de siguranțe de transport montate.

La cerere, se livrează și cu dispozitiv de agățare pentru cîntărirea în suspensie.

Cîntare cu un singur taler OWA LABOR tip 707.04



Noul nostru cîntar pentru analize, cu sarcina maximă de 200 g, funcționează după principiul substituției.

Acest cîntar de mare precizie corespunde cerințelor crescînde ale industriei, științei și muncii de cercetare.

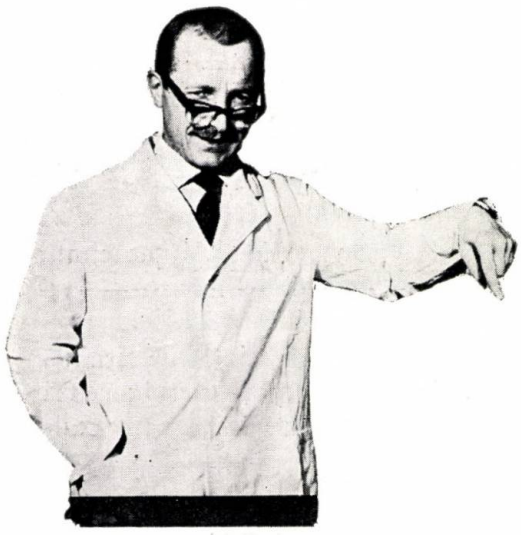
DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK-OPTIK M. B. H.
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-,WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER ERZEUGNISSE DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG — REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Importator: Fa — Tehnoimport — București

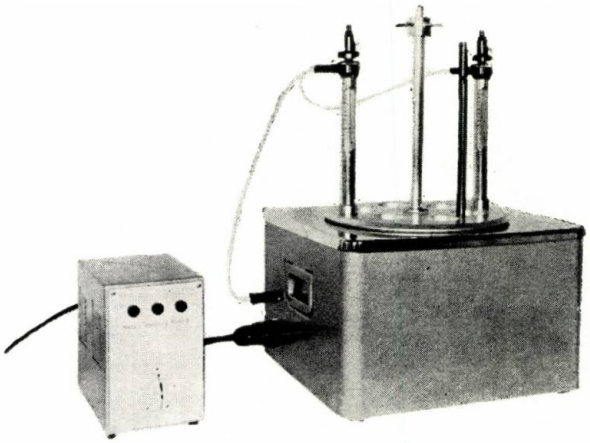
PUBLICOM



MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

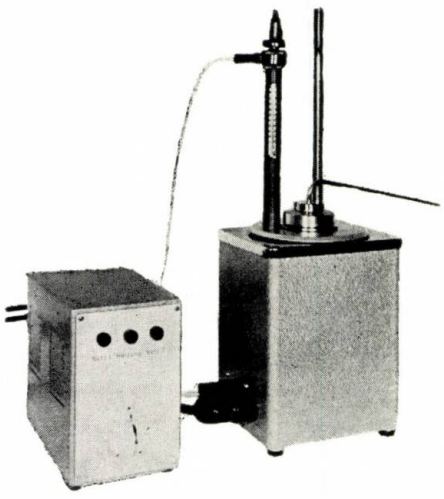
APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianţilor, pînă la limita de temperatură de 350°C



APARATURĂ UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

pentru determinarea stabilităţii oxidării produselor din uleiuri minerale



În afară de acestea, mai livrăm:

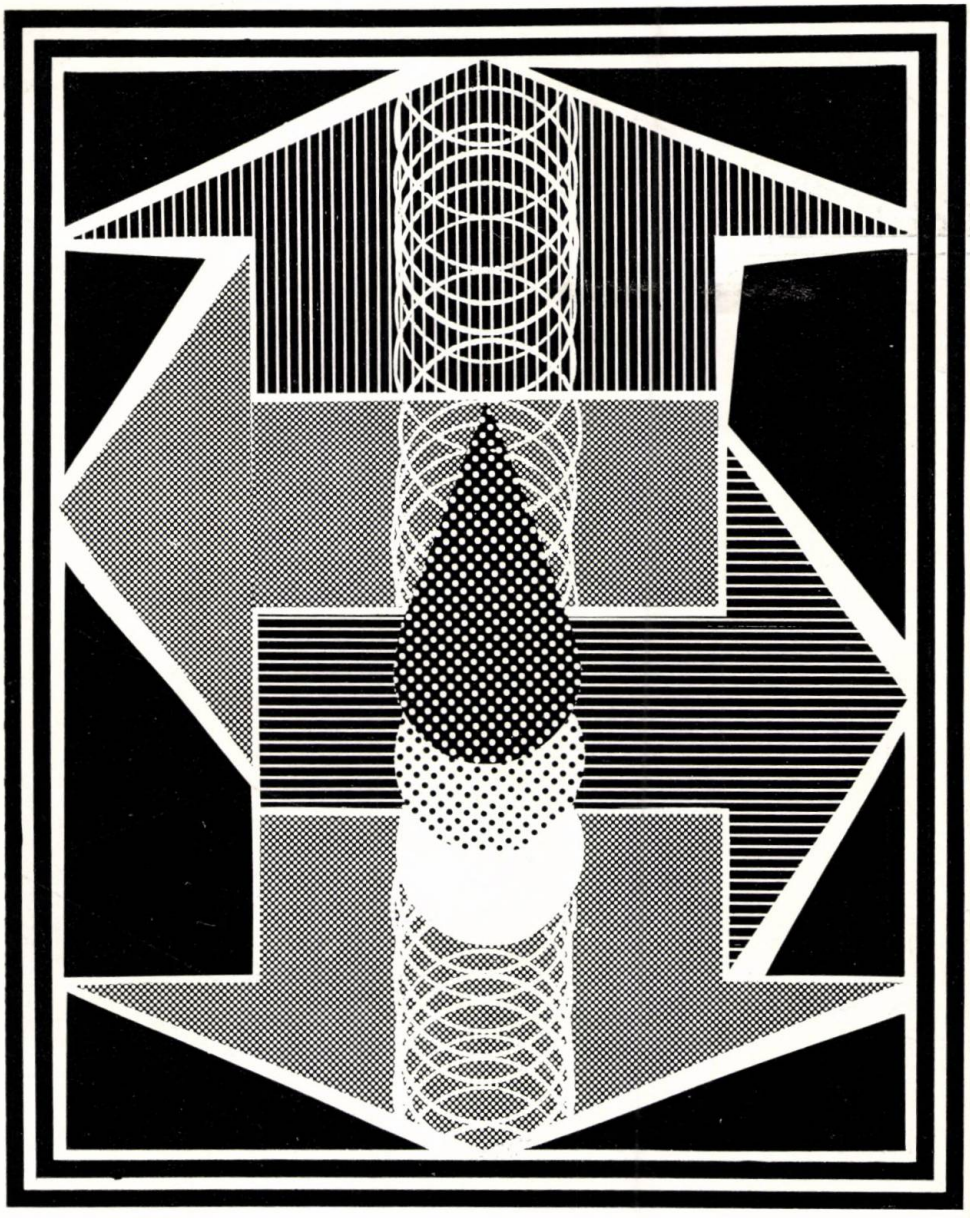
DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAŢIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR

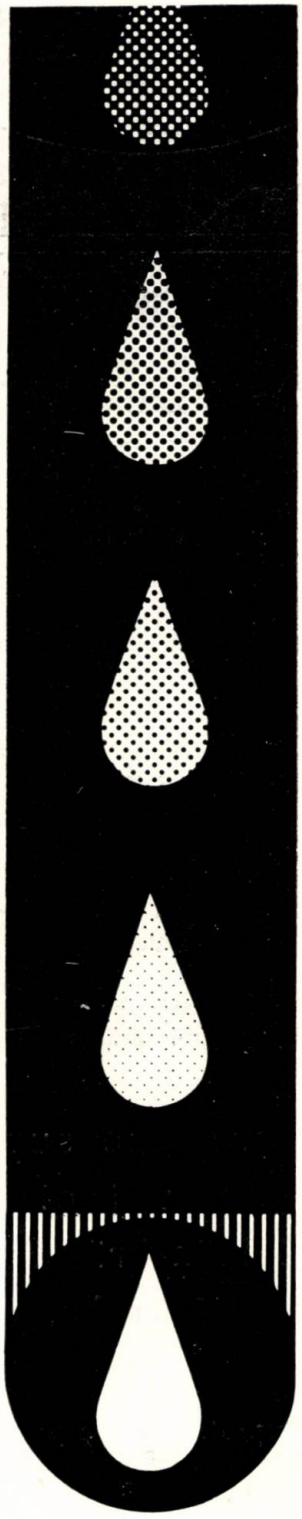
Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
Bucureşti — Str. Doamnei 5

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK LEIPZIG.





WOFATIT

pentru prepararea apei în toate ramurile industriale

Prepararea apei de alimentare a cazanelor, a condensatului și a apei industriale prin dedurizare, desalinare, desiliciere, separarea bicarbonatului, înnobilare.

Material informativ detaliat vă stă la dispoziție oricînd.

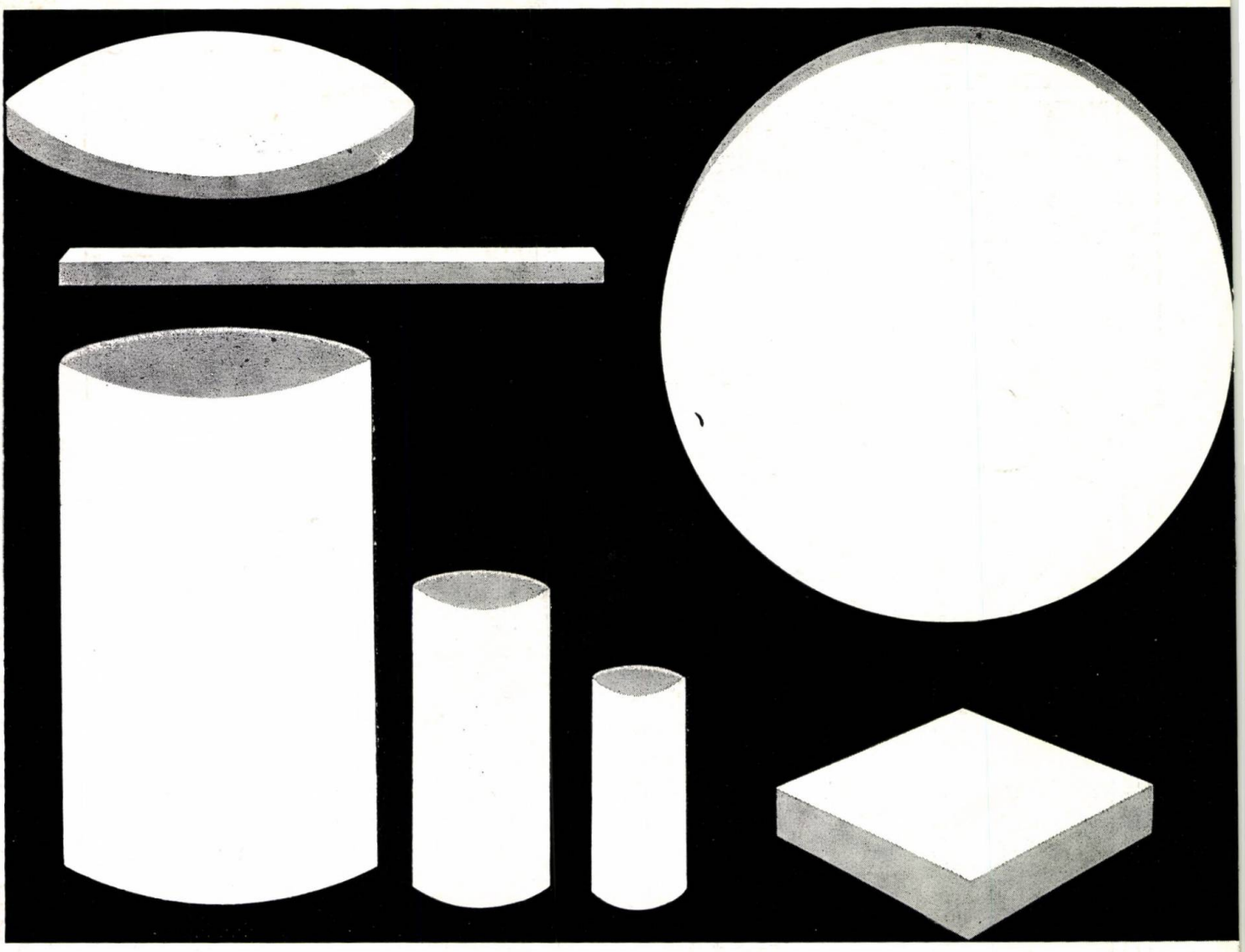
VEB FARBENFABRIK WOLFEN

oferă informații de export prin:

CHEMIE – EXPORT – IMPORT

DDR – 1055 Berlin. Storkower, Str. 133, Telex: 011 2171 ohbc dd

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



Produse superioare ale uzinei chimice VEB Nünchritz-Semipreparate din politetrafluoretilen (PTFE)

Informații de export se pot obține prin:

ROMÂNIA
PETROLEXPORT
BUCUREȘTI
Str. Gabriel Peri 2

Livrăm aceste semipreparate în formă de plăci, blocuri, cilindri, discuri, manșoane, inele, bare, țevi și folii pentru producerea de segmenți, garnituri plate, garnituri conice, inele detașabile pentru scaunele supapelor, lagăre, material izolant pentru electrotehnică și electronică ș.a.

PTFE se caracterizează printr-o rezistență mare față de agenți chimici și printr-o deosebită rezistență mecanică, un coeficient de frecare redus, calități dielectrice excepționale și un domeniu de aplicare la temperaturi de la —190°C pînă la +200°C.

Prin adăugarea de materiale de umplutură, ca sticlă pulverizată, bisulfit de molibden, pulbere de bronz și pulbere de grafit, calitățile PTFE sînt îmbunătățite și domeniul de aplicare lărgit.

Vă rugăm să ne scrieți. Vă informăm cu plăcere asupra altor amănunte.

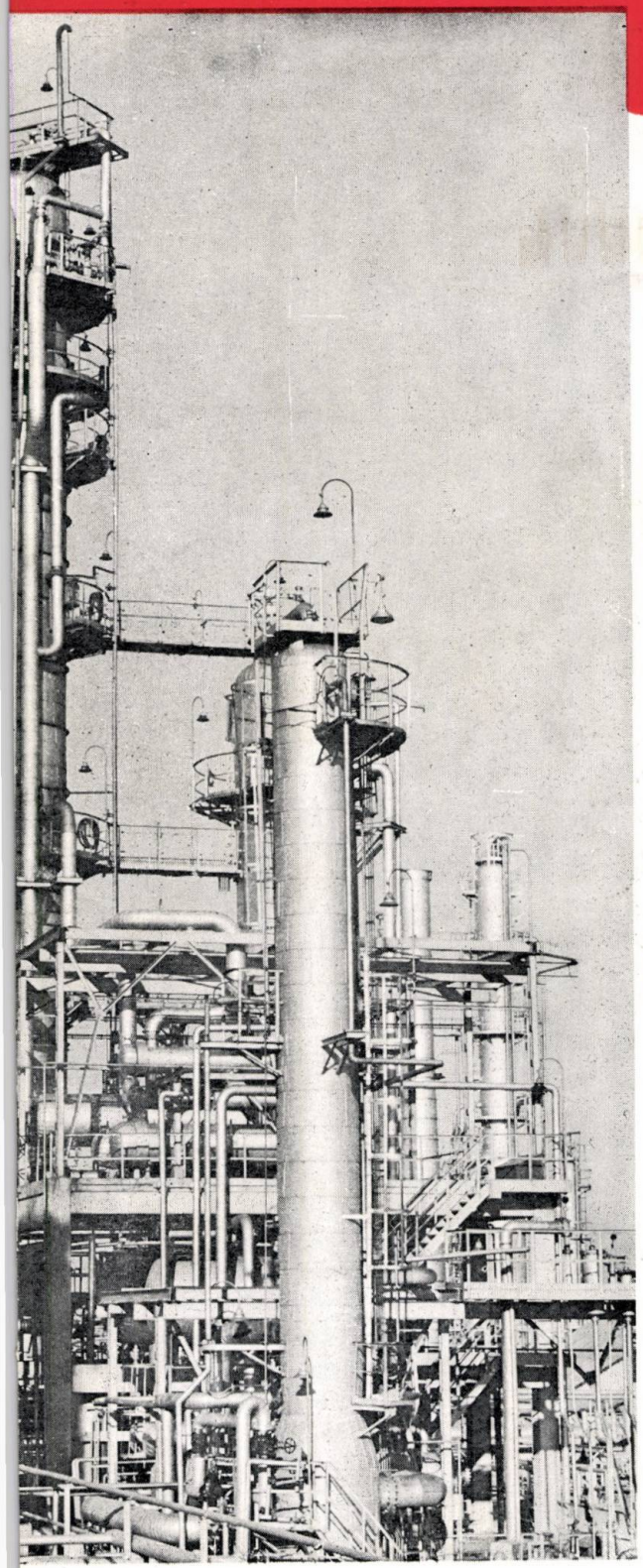
nünchritzer fluorcarbone

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

INDUSTRIALEXPORT



SET UP
ECONOMIC AND HIGLY EFFICIENT

units for the petroleum refining industry by applyng to

„Industrialexport"
2, Gabriel Péri Street
Bucharest — Romania

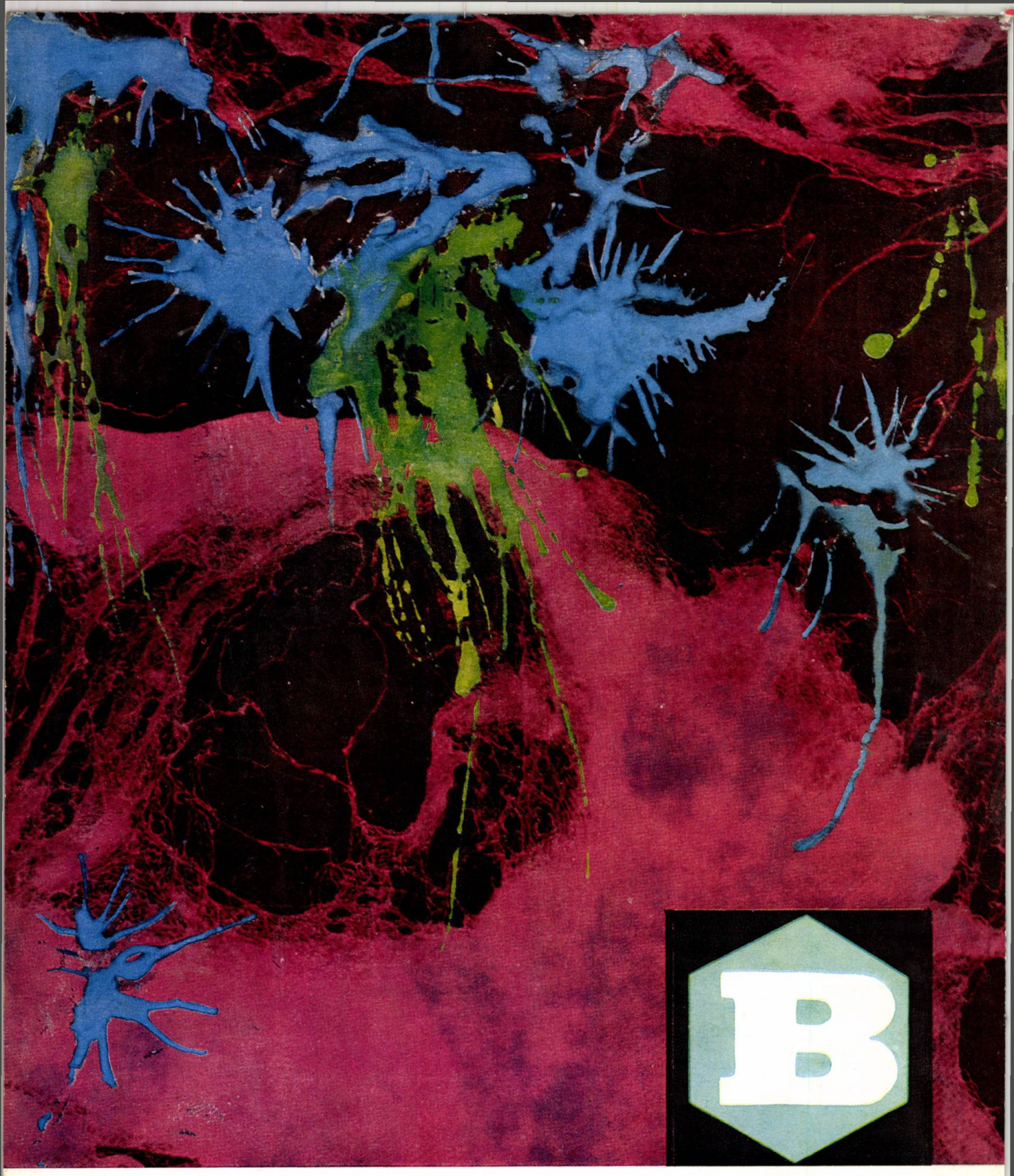
which offers:

— Complete and up-to-date petroleum refineries for fuels, luboils or both;
— complete refining units and equipment;
— oil well gas processing units with Romanien patents;
— research works, designs, economic studies;
— supply of refining units on turn-key basis.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the units supplied as well as training of the owner's operating personnel in Romania.

Str Gabriel Pèri nr. 2 Bucharest—Romania
Telephone: 116. Telex: 214. Cables: INDEXPORT

INDUSTRIALEXPORT



Combinatul Chimic Borzești

LIVREAZĂ:

Clor lichid • Sodă caustică • Acid clorhidric
Clorură de calciu • Clorură de aluminiu • Clorură de var

INSECTICIDE TEHNICE

Detoxan® (1, 1, 1-Tricloro-3,2-di-(p,clorfeniletan)
Hexacloran (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexaclorciclohexan)

CONDIȚIONATE

Detox 5® • Heclotox 3® • Heclotox 1,5®—Duplitox 5+3

FUNGICIDE AGRICOLE

Criptodin® • Solvenți • Clorură de metilen • Tricloretilenă

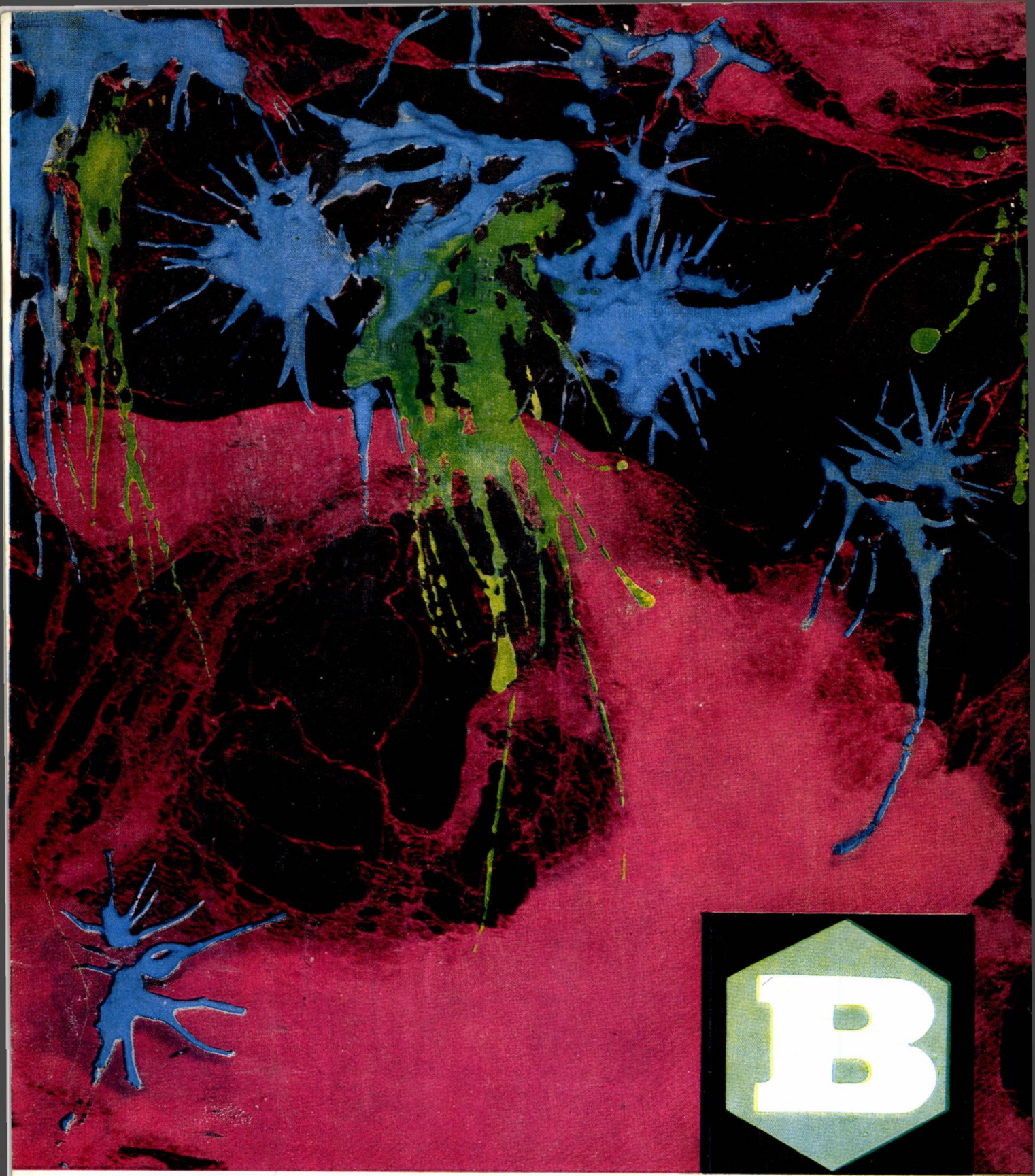
MASE PLASTICE: Policlorură de vinil

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

10

OCTOMBRIE 1968
Vol. 19 p. 561—624
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



Combinatul Chimic Borzești

LIVREAZĂ:

Clor lichid • Sodă caustică • Acid clorhidric
Clorură de calciu • Clorură de aluminiu • Clorură de var

INSECTICIDE TEHNICE

Detoxan® (1, 1, 1-Tricloro-3,2-di-(p,clorfeniletan)
Hexacloran (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexaclorciclohexan)

CONDIȚIONATE

Detox 5® • Heclotox 3® • Heclotox 1,5®—Duplitox 5+3

FUNGICIDE AGRICOLE

Criptodin® • Solvenți • Clorură de metilen • Tricloretilenă

MASE PLASTICE: Policlorură de vinil

E 1446

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 19
1968

BIBLIOTECA CENTRALĂ 1968

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

G. VASILIU, N. RĂŞANU şi O. MAIOR — 561—565 — Derivaţi din clasa tioxantonei. Sinteze pe bază de 2-brommetiltioxantonă

I. DULDNER, V. GEORGESCU, S. ŞERBAN, A. WEIDENBĂCHER şi A, BUZAŞ — 566—568 — Sinteza etanolaminelor. Influenţa unor parametri tehnologici asupra compoziţiei amestecului de reacţie

V. IOVIŢĂ, C. IOVIŢĂ, E. STAN şi C. M. PANDELE — 569—571 — Catalizator nemercuric pentru hidratarea acetilenei în fază de vapori

E. IONESCU, E. TOMESCU şi S. BENARI — 572—575 — Granularea ureei prin răcire în mediu lichid

I. PETRARIU, C. LUCA şi M. DIMA — 576—578 — Contribuţii la sinteza schimbătorilor de anioni

şi I. VODNAR — 579—581 — Obţinerea carbinolilor prin descompunerea bazică a hidroperoxizilor de alchilbenzen şi alchilnaftaline. I Obţinerea dimetilfenilcarbinolului prin descompunerea hidroperoxidului de cumen pe anionitul indigen Vionit AT-1

C. POPESCU şi GH. MIRCEA — 582—589 — Studiul tratării şi captării gazelor cu conţinut de fluor de la electroliza aluminei şi folosirea lor la fabricarea criolitei

GH. M. DINU şi I. ISTRATE — 590—596 — Sistemul de informare şi conducere a întreprinderii

H. FÜRTIG — 597—598 — Sitele moleculare Wolfen — Zeosorb. Proprietăţile şi posibilităţile lor de utilizare

C. CEAUŞELU — 599—605 — Comparaţie între sistemele de automatizare pneumatice şi electronice utilizate în industria chimică

W. KRAFT — 606—610 — Probleme actuale ale calculaţiei preţului de cost al producţiei în industria chimică

A. TURUTA şi T. CRIŞAN — 610—611 — Metodă fotocolorimetrică pentru determinarea clorului din stiren

L. KÉKEDY şi CS. MUZSNAY — 612—613 — Aparat pentru dozarea rapidă a amoniacului şi a acidului acetic din amestec prin antrenare cu vapori supraîncălziţi

SCURTE COMUNICĂRI

R. CIPĂU — 614 — Observaţii cu privire la reducerea Fe_2O_3 cu carbon în condiţii de înaltă presiune şi temperatură

I. CRUCEANU, I. IONESCU-SOLOMON şi I. FILIP — 614—615 — Dozarea în mediu neapos a nitrofurantoinei

M. COTIGA — 615—616 — Metodă rapidă pentru determinarea compoziţiei catalizatorilor feromolibdenici

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ... — 617—624

RECENZII — 624

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Deaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. Gh. M. Dinu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D.Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan.

Redactor-şef rubrică
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul de îngrăşăminte azotoase-Piatra Neamţ vedere parţială.

COMBINATUL PETROCHIMIC PLOIEȘTI

produces:

PHENOL for organic syntheses, binding materials, resins, tanning materials and ACETONE for organic syntheses, and solvent in the varnish-dye-and plastics industry etc.

EXPORTER:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

10, Blvd. Republicii Bucharest
tel. 16.06.36 Telex 215
P.O. Box 525

CONTENTS

G. VASILIU, N. RĂȘANU and O. MAIOR
Derivates from the thioxantone, class. Synthèses based on 2-bromemethylthioxantone 561

I. DULDNER, V. GEORGESCU S. SERBAN A. WEIDENBÄCHER and A. BUZAȘ
The synthesis of ethanolamines. The influence of some technological parameters on the composition of the reaction mixture 566

V. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ E. STAN and C. M. PANDELE
A nonmercuric catalyst for the hydration of acetylene in vapour phase..... 569

E. IONESCU, E. TOMESCU and S. BENARI
Urea granulation by colling in liquid medium 572

I. PETRARIU, C. LUKA and M. DIMA
Contributions to the synthesis of anion exchangers 576

I. VODNAR
The obtention of carbinols by the basic decomposition of alkylbenzene hydroperoxides and alkylnaphtaline. I. Obtention of dimethylphenylcarbinol by decomposition of the cumen hydroperoxide on the indigenous anionite Vionit AT-1 579

C. POPESCU, and GH. MIRCEA
The study of the treatment and collection of gases with fluorine content and their utilisation for cryolite production.. 582

GH. M. DINU and I. ISTRATE
The enterprise information and management system 590

H. FÜRTIG
The Wolfen-Zeosorb molecular sieves. Their properties and possible uses.. 597

C. CEAUȘELU
A comparison between the pneumatic and electronic systems used in the chemical industry 599

W. KRAFT
Some present-day problems of cost price calculation in the chemical industry 606

A. TURUȚĂ and T. CRIȘAN
A photocolorimetric method for determining the chlorine from styrene..... 610

L. KÉKEDY and G. MUZSNAY
An apparatus for the rapid determination of ammonium acetic acid in the mixture by means of overheated vapours.... 612

BRIEF NEWS

R. CIPĂU
Some observations concerning the reduction of Fe_2O_3 with carbon under high pressure and temperature conditions..... 614

I. CRUCEANU, I. IONESCU-SOLOMON and I. FILIP
The determination of nitrofurantoxine in nonaqueous medium..... 614

M. COTIGĂ
A rapid method for the determination of the composition of ferromolybdenic catalysts 615

G. Vasiliu, N. Răşanu and O. Maior: **Derivates from the thioxantone class. Syntheses based on 2-bromemethylthioxantone**

The synthesis of 2-bromemethylthioxantone on the basis of wihich a series of new derivates from this class have been obtained is described. The structure of the compounds obtained has been determined by chemical methods and I. R. spectra. Some of the products obtained present antimicrobial activity.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 561
D. C. 547.818.6:615.779

I. Duldner, V. Georgescu, S. Şerban, A. Weidenbächer and A. Buzaş: **The synthesis of ethanolamines. The influence of some technological parameters on the composition of reaction mixture**

The synthesis of ethanolamines by the reaction between the ethylene oxide and ammonia in aqueous solution has been achieved on a continuous-flow metallic installation at low pressure. The influence has been studied of the main technological parameters such as ratio between the reactants, contact time, temperature and working pressure. Particular attention has been paid to the problems connected with the working apparatus, in view of the necessity of achieving a rapid evacuation of reaction heat and of avoiding the overheating of the resulting amines in order to obtain colourless finished products.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 566
D. C. 547.233.07:541.124.

V. Ioviţă, C. Ioviţă, E. Stan and C. M. Pandele: **A nonmercuric catalyst for the hydration of acetylene in vapour phase**

A technology for obtaining in laboratory the nonmercuric catalyst by hydration of acetylene in vapour phase has been studied and worked out by means of the thermodifferential analysis method.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 569
D.C. 661.715.342:66.093.4:66.097.3.

E. Ionescu, Eugenia Tomescu and S. Benari: **Urea granulation by cooling in liquid medium**

The paper describes the laboratory tests concerning the obtention of granular urea by cooling in liquid medium, melt dispersion with 90—98.5% urea, solidification by falling in a column of mineral oil or kerosene, granule separation by sieving followed by centrifuging, the oil being reintroduced into the circuit. The temperature of the cooling liquid has been maintained at 40—45°C.
The product obtained has satisfactory physical and storing properties comparable with those of air-cooled granulated urea. It is suitable for technical purposes and (due to the uniform size of the particles) for the preparation of mixed fertilizers by the bulk mixing method.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 572
D.C. 661.715:66.099.2.

I. Petrariu, C. Luca and M. Dima: **Contributions to the synthesis of anion exchangers**

By coloromethylation with monochlormethylether and amination with dimethylethanolamine of copolymer styrenedivinylbenzene, a strongly basic anionite with a very high exchange capacity (4,01 mval/g) was obtained.
The physical and chemical properties of this anionite were studied comparatively with a known anionite, of similar structure (Amberlit IRA-410).

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 576
D.C. 661.183.12

C. Ceauşelu: **A comparison between the pneumatic and electronic systems used in the chemica industry**

In automation there are presently two systems of apparatuses- pneumatic and electronic-which dispute their priority.
As the problem is often presented only from a certain point of view, this paper makes a multilateral presentation taking into account, the technical characteristics, the exploitation, reparations and economicity.
As we cannot affirm assuredly that one of the systems is superior, we come to the conclusion that each of them will be prefered depending on the technical and economic factors imposed by each installation.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 599
D.C. 66:62—525:621.38

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ВАСИЛИУ, Н. РЭШАНУ и О. МАЙОР
Производные из класса тиоксантона. Синтез на основе 2-бромметилоксантона **561**

И. ДУЛДНЕР, В. ЖЕОРЖЕСКУ, С. ШЕРБАН, А. ВАЙДЕНБЕХЕР и А. БУЗАШ
Синтез этаноламинов. Влияние ряда технологических параметров на состав реакционной смеси .. **566**

В. ИОВИЦЭ, К. ИОВИЦЭ Е. СТАН и К. М. ПАНДЕЛЕ
Нертутный катализатор для гидрирования ацетилена в паровой фазе **569**

Е. ИОНЕСКУ, Е. ТОМЕСКУ и С. БЕНАРИ
Грануляция мочевины путём охлаждения в жидкой среде.... **572**

И. ПЕТРАРИУ, К. ЛУКА и М. ДИМА
К вопросу синтеза анионобменников **576**

И.ВОДНАР
Получение карбинолов путём щелочного разложения гидроперекиси алкилбензена и алкилнафталина I. Получение диметилфенилкарбинола путём разложения гидроперекиси кумена на отечественном анионите АТ—1 ..... **579**

К. ПОПЕСКУ, и Г. МИРЧА,
Изучение обработки и улавливания газов с содержанием фтора из электролиза глинозёма и использование их при производстве криолита **582**

Г. М. ДИНУ и И. ИСТРАТЕ
Система информации и руководства для предприятии. **590**

Х. ФЮРТИГ
Молекулярные сетки Волфен-Цеозорб, свойства и возможности их применения **597**

К. ЧАУШЕЛУ
Сравнение между системами пневматических и электронных автоматизаций применяемых в химической промышленности **599**

В. КРАФТ
Современные задачи вычисления себестоимости продукции в химической промышленности.... **606**

А. ТУРУЦЭ и Т. КРИШАН
Фотоколориметрический способ по определению хлора в стироле **610**

Л. КЕКЕДИ и К. МУШНАЙ
Аппарат по скоростному дозированию аммиака и уксусной кислоты из смеси путём увлечения перегретым паром **612**

КРАТКИЕ СООБЩЕИИЯ
Р. ЧИПЭУ
Наблюдения по уменьшению Fe_2O_3 с углерродом в условиях высокого давления и температуры **614**

И. КРУЧАНУ, И. ИОНЕСКУ-СОЛОМОН и И. ФИЛИП
Дозирование в неводной среде нитрофурантоксина **614**

М. КОТИГЭ
Скоростной метод по определению состава железомолибденовых катализаторов **615**

Г. Василиу, Н. Рэшану и О. Майор: **Производные из класса тиоксана Синтез на основе 2-бромметилтиоксантона**

Описывается синтез 2-бромметилтиоксантона на основе которого получили ряд новых производных из этого класса. Структура полученных составных была доказана химическими способами и И. К. спектрами. Некоторые из полученных препаратов обладают антимикробным действием.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 561
Д. К. 547. 818. 6: 615. 779

И. Дулднер, В. Жеоржеску, С. Шербан. А. Вайденбехер и А. Бузаш **Синтез этаноламинов. Влияние ряда технологических параметров на состав реакционной смеси**

Синтез этаноламинов путём реакции между окисью этилена и аммиаком в водном растворе был достигнут на металлической установке в непрерывном потоке при низком давлении. Изучали влияние главных технологических параметров на состав этанол-аминов как: отношение между реактивами, продолжительность контактов, температура и рабочее давление. Особое внимание уделяется вопросам в связи с рабочей аппаратурой, принимая во внимание то обстоятельство что необходимо быстрое удаление теплоты реакции, а также и избежание перегрева получаемых аминов с целью получения безцветных препаратов.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 566
Д. К. 547. 233. 07: 541. 124

В. Иовицэ. К. Иовицэ, Е. Стан и К. М. Панделе: **Нертутный катализатор для гидрирования ацетилена в паровой фазе**

Изучали и уточнили при помощи термодифференциального метода анализа, технологию получения в лаборатории нертутного катализатора для гидрирования ацетилена в паровой фазе

Д. К. 661. 715. 342: 66. 093. 4: 66. 097.
Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, 569

Е. Ионеску. Е. Томеску и С. Бенари: **Грануляция мочевины путем охлаждения в жидкой среде**

В статье описываются лабораторные испытания по получению гранулированной мочевины путём охлаждения в жидкой среде посредством дисперсии раствора с 90—98,5% мочевины затверждение посредством падения в колонку с минеральным маслом или с керосином, отделение гранул посредством центробежного отсеивания вводя масло снова в поток. Температура жидкости охлаждения поддерживалась в 40—45°С.
Полученный препарат обладает физическими свойствами и свойствами удовлетворительного осаждения, равные гранулированной мочевине путём воздушного охлаждения. Его можно применять для технических целей и благодаря однородности размеров частиц, для приготовления смешанных удобрений способом смешивания навалом.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 572
Д. К. 661. 715. 5: 66. 099. 2

И. Петрариу, З. Лука и М. Дима: **К вопросу синтеза анионообменников**

Изучали наилучшие условия синтеза сильного основного анионита, (имея наивысшую ионообменную способность в 4,01 м.эк (2) хорметилацией сополимера стирола-дивинилбензола монохлорэфилом и аминацией диметил-этаноламином.

Физико-химические свойства изучали по сравнению с известным уже анионитом (Амберлит IR A-410) имеющим подобную структуру.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 576
Д. С. 661. 183. 12

К. Чаушелу: **Сравнение между пневматическими и электронными автоматическими системами применяемыми в химической промышленности.**

В настоящее время в автоматизации существуют две системы аппаратов; пневматические и электронные, между которыми идет борьба за первенство. По причине того что этот вопрос очень часто трактуется только с определенной точки зрения, в этой статье приводится всестороннее описание их, принимая во внимание технические характеристики, эксплоатацию, ремонт и экономичность. Учитывая что нельзя с точностью утвердить первенство одной системы над другой, приходят к заключению, что каждая из систем должна быть выбрана в зависимости от факторов технического и экономического порядка для каждой отдельной установки.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 599
Д. К. 622: 62. 525: 621.38

INHALT

G. VASILIU, N. RĂȘANU und O. MAIOR
Derivate der Tioxantho-Klasse. Synthese auf Grund des 2-Brommethylxanthons 561

I. DULDNER, V. GEORGESCU S. ȘERBAN A. WEIDENBÄCHER und A BUZAȘ
Synthese der Äthanolamine. Einfluss einiger technologischen Parameter auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches 566

V. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ, E. STAN und C. M. PANDELE
Quecksilberloser Katalysator für die Hydration des Azetylens in der Dampfphase 569

E. IONESCU, E. TOMESCU und S. BENARI
Körnung des Harnstoffs durch Kühlung in flüssigem Medium..... 572

I. PETRARIU, C. LUCA und M. DIMA
Beiträge zur Synthese der Anionenaustauscher 576

I. VODNAR
Gewinnung der Karbinole durch basische Zersetzung der Alkylbenzol-Hydroperoxyde und des Alkylnaphtalins. I. Gewinnung des Dimethylphenylkarbinols durch die Zersetzung des Kumen-Hydroperoxyds auf dem einheimischen Anionenaustauscher Vionit AT-1 679

C. POPESCU und GH. MIRCEA
Untersuchung der Behandlung und Fassung der fluorhaltigen Gase bei der Elektrolyse der Tonerde und deren Verwendung der Kryolithherstellung 582

GH. M. DINU und I. ISTRATE
Informationssystem und Betriebsleitung 590

H. FÜRTIG
Molekularsiebe Wolfen-Zeosorb, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten 597

C. CEAUȘELU
Vergleich zwischen den Systemen der pneumatischen und elektronischen Automation in der Chemieindustrie..... 599

W. KRAFT
Gegenwartsprobleme der Berechnung des Gestehungspreises der Produktion in der Chemieindustrie 606

A. TURUȚA und T. CRIȘAN
Photokolorimetrisches Verfahren zum Nachweis des Chlors in Stiren..... 610

L. KÉKEDY und CS. MUZSNAY
Apparat zur Schnelldosierung des Ammoniaks und der Essigsäure in Gemischen durch Mitreissen mit überhitztem Dampf 612

KURZREFERATE

R. CIPĂU
Beobachtungen in bezug auf die Reduzierung des Fe_2O_3 in Kohlenstoff unter hohem Druck und Temperatur..... 614

I. CRUCEANU, I. FILIP — I. IONESCU-SOLOMON
Dosierung des Nitrofurans in nichtporösen Medien 614

M. COTIGĂ
Schnellverfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ferromolybdän-Katalysatoren 615

G. Vasiliu, N. Răşanu und O. Maior: **Derivate der Tioxantho-Klasse. Synthese auf Grund des 2-Brommethylxanthons**

Es wird die Synthese des 2-Brommethylxanthons beschrieben, auf deren Grundlage eine Reihe neuer Derivate dieser Klasse erzielt wurden. Die Struktur dieser Derivate wurde durch chemische Methoden und Infrarotspektren nachgewiesen. Einige dieser Erzeugnisse weisen eine antibakterielle Wirkung auf

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 561
D.K. 547.818.6:615.779.

I. Duldner, V. Georgescu, S. Şerban, A. Weidenbächer und A. Buzaş: **Synthese der Äthanolamine. Einfluss einiger technologischen Parameter auf die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches**

Die Synthese der Äthanolamine durch die Reaktion des Äthylenoxyds und des Ammoniaks in wässriger Lösung erfolgte auf einer metallischen Niederdruckanlage in kontinuierlichem Fluss. Es wurde der Einfluss der wichtigsten technologischen Parameter auf die Zusammensetzung des Äthanolamingemisches untersucht wie: Verhältnis zwischen Reaktanten, Kontaktdauer, Temperatur und Arbeitsdruck. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Problemen der Arbeitsapparatur beigemessen, angesichts der Tatsache, dass die Reaktionswärme rasch abgeführt und gleichzeitig eine Übererhitzung der gewonnenen Amine, im Hinblick auf das Erzielen farbloser Endprodukte vermieden werden muss.

Rev. Chim. **19**. 1968, nr. 10, p. 566
D.K. 547.233.07.

I. Ioviţă, C. Ioviţă, N. Stan und C. M. Pandele: **Quecksilberloser Katalysator für die Hydration des Azetylens in der Dampfphase**

Mit Hilfe der thermodifferentiellen Analysemethode wurde eine Technologie studiert und entwickelt, um im Laboratorium einen quecksilberlosen Katalysator für die Hydration des Azetylens in der Dampfphase herzustellen.

Rev. Chim. **19**. 1968, nr. 10, p. 569
D.K. 661.715.342:66.093.4:66,097.3.

E. Ionescu, Eugenia Tomescu und S. Benari: **Körnung des Harnstoffs durch Kühlung in flüssigem Medium**

Die Verfasser beschreiben die Laborversuche im Hinblick auf die Herstellung des gekörnten Harnstoffs in flüssigem Medium durch Disperion der Schmelze mit 90–95,5% Harnstoff, Erstarrung durch Absenken in einer Kolonne mit mineralischem Öl oder Leuchtpetroleum, Körnerabsonderung durch Sieben und Schleudern, wonach das Öl erneut gebraucht werden kann. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit wurde bei 40–45°C gehalten.
Das gewonnene Erzeugnis weist befriedigende physikalische und Lagerungseigenschaften auf und ist dem durch Luftkühlung erzeugten gekörntem Harnstoff gleichbürtig. Er kann für technische Zwecke oder, dank der einheitlichen Kornabmessung, für die Bereitung der, in Form von Schüttgut vermischten Komplexdüngemittel verwendet werden.

Rev. Chim. **19**. 1968, nr. 10, p. 572
D.K. 661.715:66.099.2.

I. Petrariu, C. Luca und M. Dima: **Beiträge zur Synthese der Anionenaustauscher**

Es wurden die optimalen Synthesebedingungen eines stark basischen Ionenaustauschers (mit maximaler Austauschleistung von mval/g) dargelegt, der durch die Chlormethylierung mit Monochlormethyläther des Mischpolymers Styren-Divinylbenzol und Aninierung mit Dimethyläthanolamin hergestellt wurde. Einige physikalischen und chemischen Eigenschaften wurden mit denjenigen einer bekannten Marke mit ähnlicher Struktur (Amberlit IRA-410) verglichen.

Rev. Chim. **19**. 1968, nr. 10, p. 576
D.K. 661.715.:66.099.2.

C. Ceauşelu: **Vergleich zwischen den Systemen der pneumatischen und elektronischen Automation in der Chemieindustrie**

In der Automation stehen heute zwei Systeme, pneumatische und elektronische Vorrichtungen im Rennen. Da dieses Problem in den meisten Fällen nur von einem Standpunkt aus betrachtet wird, versucht der Verfasser einen allgemeinen Überblick zu bieten, wobei er von folgenden Faktoren ausgeht: technische Kennzeichen, Betrieb, Wartung und Wirtschaftlichkeit. Da keines der Systeme als ausdrücklich überlegen bezeichnet werden kann, wird die Schlussfolgerung gezogen, dass jedes, in gewissen Fällen, im Verhältnis zu den entsprechenden technischen und wirtschaftlichen Erfordernissen der betreffenden Anlage vorzuziehen ist.

Rev. Chim. **19**. 1968, nr. 10, p. 599
D.K. 66:62–525:621.38

SOMMAIRE

G. VASILIU, N RĂȘANU et O. MAIOR
Dérivés de la classe de la thioxanthone. Synthèses à base de 2-brometméthylthioxanthone 561

I. DULDNER, V. GEORGESCU S. ȘERBAN A. WEIDENBÄCHER et A. BUCAȘ
La synthèse des éthanolamines. L'influence de certains paramètres technologiques sur la composition du mélange de réaction 566

V. IOVIȚĂ, C. IOVIȚĂ, E. STAN et C. M. PANDELE
Catalyseur non-mercurique pour l'hydratation de l'acétylène en phase de vapeurs 569

E. IONESCU, E. TOMESCU et S. BENARI
La granulation de l'urée par refroisissement en milieu liquide 572

I. PETRARIU, C. LUCA et M. DIMA
Contributions à la synthèse des échangeurs d'anions 576

I. VODNAR
L'obtention des carbinols par la décomposition basique des hydropéroxydes d'alkylbenzéne et de l'alkylnaphtaléne. I. L'obtention du dimethylphénilcarbinol par la décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur l'anionite indigène Vionit AT-1 579

C. POPESCU, et GH. MIRCEA
L'étude du traitement et du captage des gaz à teneur de fluore résultés de l'électrolyse de l'alumine et leur utilisation dans la fabrication de la cryolithe..... 582

GH. M. DINU et I. ISTRATE
La synthèse d'information et de conduite des entreprises 590

H. FÜRTIG
Les tamis moléculaires Wolfen-Zeosorb, leurs propriétés et possibilités d'utilisation 597

C. CEAUȘELU
Comparaison entre les systèmes d'automatisation pneumatiques et électroniques utilisés dans l'industrie chimique..... 599

W. KRAFT
Problèmes actuels du calcul du prix de revient de la production dans l'industrie chimique 606

A. TURUȚĂ et T. CRIȘAN
Méthode photocolorimétrique pour la détermination du chlore du styrène..... 610

L. KÉKEDY et CR. MUZSNAY
Appareil pour le dosage rapide de l'ammoniac et de l'acide acétique du mélange par entrainement aux vapeurs surchauffées..... 612

BRIEVES COMMUNICATIONS

R. CIPĂU
Observations concernant la réduction au carbone du Fe_2O_3 dans les conditions de haute pression et température..... 614

I. CRUCEANU, et I. FILIP — I. IONESCU-SOLOMON
Le dosage en milieu non-poreux de la nitrofurantoïne 614

M. COTIGĂ
Méthode rapide pour la détermination de la composition des catalyseurs ferromolybdéniques 615

G. Vasiliu, N. Răşanu et O. Maior: **Dérivés de la classe de la thioxanthone. Synthèses à base de 2-brometméthylthioxanthone**

On décrit la synthèse de la 2-brometméthylthioxanthone sur la base de laquelle a été obtenue une série de dérivés nouveaux de cette classe. La structure des composants obtenus a été mise en évidence par des méthodes chimiques et des spectres en I. R. Certains produits obtenus présentent une activité antimicrobienne.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 561
D.C. 547.818.6.615.779 .

I. Duldner, V. Georgescu, S. Şerban, A. Weidenbächer et A. Buzaş: **La synthèse des éthanolamines. L'influence de certains paramètres technologiques sur la composition du mélange de réaction**

La synthèse des éthanolamines par la réaction entre l'oxyde d'éthylène et l'ammoniac en solution aqueuse a été réalisée sur une installation métallique en flux continu à basse pression.
On a étudié l'influence des principaux paramètres technologiques tels que rapport entre réactants, temps de contact, température et pression de travail sur la composition du mélange d'éthanolamines soulevés par l'appareillage de travail, compte tenu du fait qu'une évacuation rapide de la chaleur de réaction s'impose et qu'il faut éviter le surchauffage des amines résultées, afin d'obtenir des produits finis incolores.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 566
D.C. 547.233.07:541.124.

V. Ioviţă, C. Ioviţă, E. Stan et C. M. Pandele: **Catalyseur non-mercurique pour l'hydratation de l'acétylène en phase de vapeurs**

On a étudié et mis au point à l'aide de la méthode thermodifférentielle d'analyse une technologie pour l'obtention au laboratoire du catalyseur non-mercurique pour l'hydratation de l'acétylène en phase de vapeurs.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 569
D.C. 661.715.342:66.093.4:66,097.3.

E. Ionescu, Eugenia Tomescu et S. Benari: **La granulation de l'urée par refroidissement en milieu liquide**

L'article décrit les essais de laboratoire visant à obtenir l'urée granulée par refroidissement en milieu liquide, dispersion de la coulée avec 90—98,5% d'urée, solidification par chute dans une colonne d'huile minérale ou pétrole lampant, séparation des granules par tamisage suivi de centrifugation, l'huile étant introduite dans le circuit. La température du liquide de refroidissement a été maintenue à 40—45°C. Le produit obtenu présente des propriétés physiques et d'emmagasinage satisfaisantes, comparables à celles de l'urée granulée par refroidissement à l'air. Il se prête aux utilisations à des fins techniques et en raison de l'uniformité de la dimension des particules, à la préparation des engrais mixtes par la méthode du mélange en vrac.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 572
D.C. 661.715.:66.099.2.

I. Petrariu, C. Luca şi M. Dima: **Contribution à la synthèse des échangeurs d'anions**

On a établi les conditions optimes de synthèse d'un échangeur d'anions ayant une basicité forte, par a chlorméthilation avec monochlorméthyléther, du copolymère styrène-divinylbenzène et l'amination ultérieure avec diméthyléthanolamine.
La capacité d'échange de l'échangeur d'anions peut avoir la valeur maximale de 4,01 méq/gr.
Les propriétés physico-chimiques de l'échangeur d'anions obtenu ont été comparées avec celles d'un échangeur d'anions connu, ayant une structure similaire (Amberlite IRA-410).

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 576
D.C. 661.183.12.

C. Ceauşelu: **Comparaison entre les systèmes d'automatisation pneumatique et électronique, utilisés dans l'industrie chimique**

Il y a à présent dans l'automatisation deux systèmes d'appareils — pneumatique et électronique — qui see disputemt la primauté.
Étant donné que le problème est présenté souvent seulement d'un certain point de vue, dans cet article on fait une présentation multiple, ayant en vue les caractéristiques techniques, l'exploitation, les réparations et l'économicité.
Comme on ne peut pas affirmer avec certitude que l'un des systèmes est nettement supérieur, on arrive à la conclusion que chacun d'eux sera préféré en fonction des facteurs techniques et économiques imposés par chaque installation.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 10, p. 599
D.C. 66:62—525:621.38

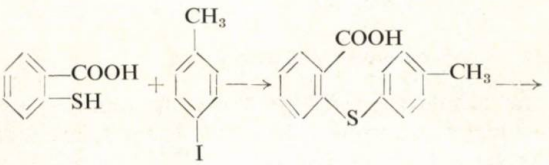
G. Vasiliu, N. Răşanu şi O. Maior

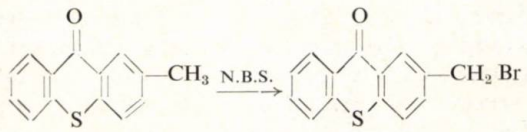
DERIVAŢI DIN CLASA TIOXANTONEI. SINTEZE PE BAZĂ DE 2-BROMMETILTIOXANTONĂ

Ca urmare a descoperirii unor interesante proprietăţi biologice [1—4] ce le manifestă tioxantona şi unii dintre derivaţii săi, precum şi datorită problemelor teoretice ce se ivesc din studiul reactivităţii acestui nucleu heterociclic, se observă în prezent o preocupare mai mare a cercetărilor faţă de această substanţă.

În această lucrare, autorii şi-au propus să sintetizeze 2-brommetiltioxantona şi — cu ajutorul acestui compus reactiv — o serie de derivaţi ai tioxantonei cu acţiune antimicrobiană posibilă.

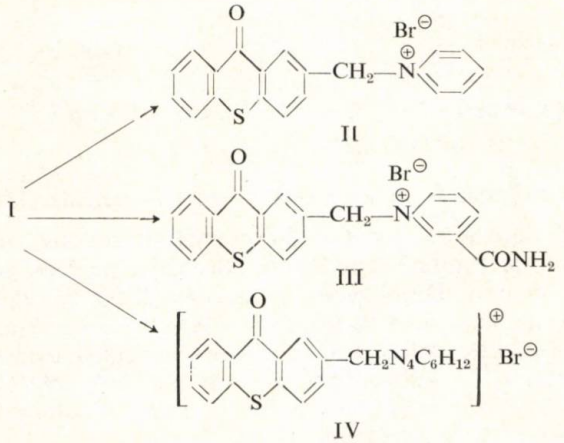
În acest scop *2*-metiltioxantona a fost bromurată cu N-bromsuccinimidă (N.B.S.), obţinîndu-se *2*-brommetiltioxantona (I), cu randament variind între 60 şi 70%.





I

Prin tratarea *2*-brommetiltioxantonei cu piridină, amida acidului nicotinic şi hexametilentetramină, se obţin sărurile cuaternare de amoniu corespunzătoare (II—IV).

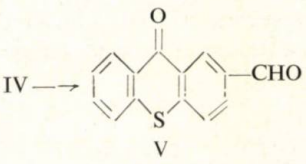


II

III

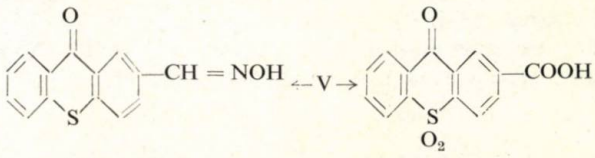
IV

De la IV, prin hidroliză, în condiţiile reacţiei Sommelet, se obţine cu randament de 85% *2*-formiltioxantona (V).



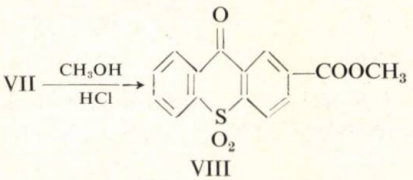
V

2-formiltioxantona a fost caracterizată prin oxima (VI) şi oxidare la *2*-carboxitioxanton-*5*,*5*-dioxid (VII).



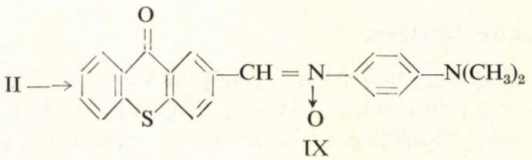
VI VII

2-carboxitioxanton-*5*,*5*-dioxidul a mai fost preparat prin oxidare cu CrO_3 a *2*-metiltioxantonei, respectiv *2*-brommetiltioxantonei. Prin tratarea acidului VII cu metanol şi HCl gazos se obţine esterul metilic corespunzător (VIII).



VIII

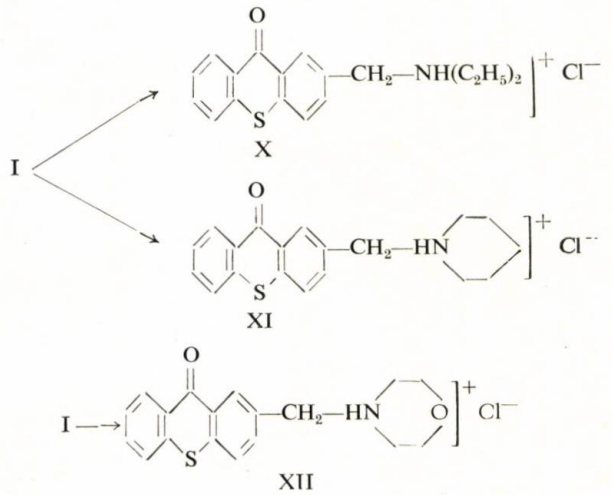
Prin acţiunea *p*-nitrozodimetilanilinei asupra sării de piridiniu se obţine α-(*2*-tioxantonil)-N-*p*-dimetilaminofenil-nitrona (IX).



IX

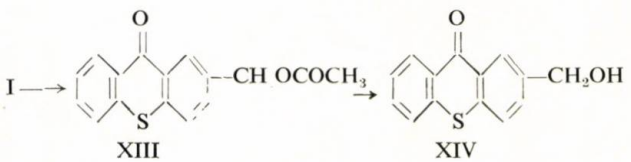
Tratarea *2*-brommetiltioxantonei cu dietilamină, piperidină şi morfolină a dus la obţinerea aminelor terţiare (X, XI, XII), izolate sub formă de clorhidraţi

după tratarea bazelor corespunzătoare dizolvate în eter cu HCl gazos.



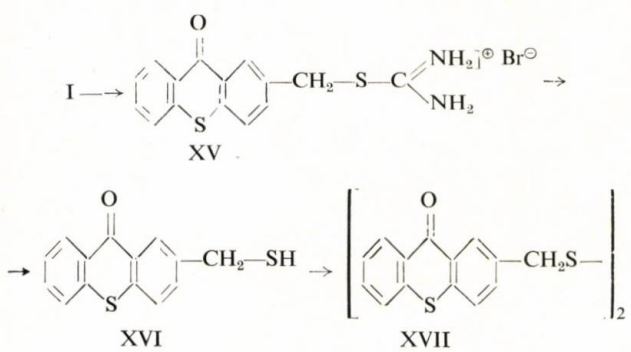
X XI XII

2-hidroximetiltioxantona (XIV) a fost obținută prin hidroliza esterului XIII, obținut, la rîndul său, din I și acetat de sodiu în acid acetic glacial.



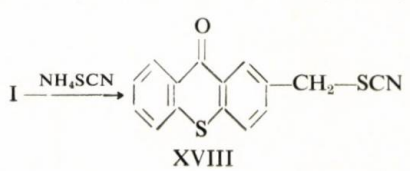
XIII XIV

Tratarea 2-brommetiltioxantonei cu tiouree duce la sarea de izotiouroniu corespunzătoare (XV), de la care prin hidroliză se obține tioalcoolul (XVI), care se oxidează ușor la disulfură (XVII).



XV XVI XVII

Pornind de la I cu rodanură de amoniu în acetonă se obține 2-rodanometiltioxantona (XVIII).



XVIII

Testare biologică

Testarea activității antimicrobiene *in vitro* pe diverse tulpini Gram-pozitive și Gram-negative, prin metoda difuzimetrică *, a reliefat faptul că următoarele produse prezintă activitate antimicrobiană semnificativă: Bromura de S-(2-tioxantonometil) izotiouroniu, bromura de 2-(piridinometil) tioxantonă și bromura de 2-tioxantonometilhexametilentetraminiu.

* Testarea activității antimicrobiene a fost efectuată la Institutul dr. I. Cantacuzino, de către M. Mateescu și E. Maior.

Partea experimentală

Prepararea 2-carboxi-4'-metildifeniltioeterului

Se refluxează timp de 7 ore un amestec format din 8 g de acid tiosalicilic [5], 11 g de *p*-iodtoluen [6]. 6 g de carbonat de sodiu anhidru și 0,1 g de cupru pulbere în 100 ml de dimetilformamidă. Amestecul de reacție este turnat în 250 ml de apă. Se filtrează. Filtratul este acidulat cu HCl, iar precipitatul depus, după recristalizare din etanol, prezintă p.t. 216—217°C, Rd. 85%, Lit. 215—216°C [7], 216—218°C [8]. Înlocuind dimetilformamida cu N-metilpirolidonă, randamentul a fost de 72%, iar în etanol absolut randamentul a fost de numai 36%. Efectuînd reacția dintre acidul tiosalicilic și *p*-iodtoluen în etanoletoxid de sodiu, randamentul a fost de 71%.

Prepararea 2-metiltioxantonei

Se încălzește timp de 5 ore între 130 și 160°C, sub agitare energică, un amestec de 7,5 g de 2-carboxi-4'-metildifeniltioeter și 50 g de acid polifosforic. După răcire se tratează cu apă și gheață. Precipitatul se filtrează la trompă și se spală pe filtru cu o soluție de NaOH 5%, apoi cu apă. Se recristalizează din etanol. P.t. 124—125°C, Rd. 82%, Lit. p.t. 125—127°C [8], 123°C [9], prin ciclizare cu H_2SO_4 concentrat. *I.R.* (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}; γ_{2CH} = 810 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 635 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}.

Sinteza 2-brommetiltioxantonei (I)

Se refluxează timp de 4 ore un amestec de 5 g de 2-metiltioxantonă, 3,6 g de N-bromsuccinimidă, 0,1 g de peroxid de benzoil în 150 ml de tetraclorură de carbon anhidră. După răcire se filtrează precipitatul obținut. Deoarece solubilitatea 2-brommetiltioxantonei în CCl_4 la rece este mică, pentru a o separa de succinimida precipitatul este extras continuu cu CCl_4. Precipitatul obținut la răcire se recristalizează de două ori din acetonă. Se obține o pulbere gălbuie, cu p.t. 194—195°C, Rd. 62%. Cu acidul sulfuric concentrat dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{14}H_9OSBr$ (M = 305,20):

	C%	H%	S%
Calculat	55,09	2,97	10,50
Găsit	55,30	3,25	10,22

I.R. (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}: γ 2 CH = 825 cm^{-1}: $\nu_{c=0}$ = 1 635 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 600 cm^{-1}.

Sinteza bromurii de 2-(piridinometil)-tioxantona (II)

Se introduc 3 g de 2-brommetiltioxantonă în 30 ml de piridină anhidră. Se încălzește pe baie de apă 40 min. După răcire se adaugă 30 ml de eter etilic anhidru și se filtrează. Precipitatul se spală pe filtru cu eter etilic, apoi cu cloroform. După uscare se obține o pulbere galbenă, cu p.t. 245—247°C, Rd. 83%, cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{19}H_{14}OSNBr$ (M = 384,30):

	S%
Calculat	8,34
Găsit	7,80

I.R. (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}; γ 2 CH = 810 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 630 cm^{-1}: $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}.

Sinteza bromurii de 2-tioxantonometil-(3'-carboxamido) piridiniu (III)

Se refluxează timp de 3 ore un amestec format din 1,5 g *2*-brommetiltioxantonă, 0,6 g de *3*-carboxamidopiridină în 40 ml de metiletilcetonă. După răcire se filtrează precipitatul obținut și se spală pe filtru cu acetonă, cloroform și apoi cu eter. Se obține o pulbere microcristalină, cu p.t. 280—281°C, Rd. 41%.

Analiza pentru $C_{20}H_{15}O_2SN_2Br$ (M = 427,33):

	S%
Calculat	7,50
Găsit	7,61

I.R. (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}; γ 2 CH = 835 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 640 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 600 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ (amidic) = = 1 690 cm^{-1}.

Sinteza bromurii de 2-tioxantonometilhexametilentetraminiu (IV)

Se lasă să reacționeze timp de 19 ore un amestec format din 2 g de *2*-brommetiltioxantonă și 1 g de hexametilentetramină în 50 ml de cloroform anhidru. Se filtrează cristalele formate. După spălare pe filtru cu eter și uscare se obține o pulbere microcristalină, de culoare galbenă, cu p.t. 225—228°C (cu descompunerea), Rd. 93%. Cu H_2SO_4 concentrat dă coloratie galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{21}H_{21}OSN_4Br$ (M = 445,40):

	S%
Calculat	7,19
Găsit	7,23

Sinteza 2-formiltioxantonei (V)

Se refluxează timp de 4 ore 2,2 g de bromură de *2*-tioxantonometilhexametilentetraminiu în 30 ml de acid acetic 50%. După răcire se toarnă în 100 ml de apă. Precipitatul format se filtrează și după recristalizare din alcool etilic prezintă p.t. 207—208°C, Rd. 85%. Cu H_2SO_4 concentrat dă coloratie galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{14}H_8O_2S$ (M = 240,29):

	S%
Calculat	13,34
Găsit	13,42

I.R (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}; γ 2 CH = 835 cm^{-1}: $\nu_{c=0}$ = 1 640 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}; ν_{CH} = 2 740 cm^{-1}; 2790 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ (aldehidic) = 1 690 cm^{-1}.

Sinteza oximei 2-formiltioxantonei (VI)

Se fierbe pe baia de apă timp de 8 ore un amestec format din 0,5 g de 2-formiltioxantonă, 0,5 g de clorhidrat de hidroxilamină, 10 ml de piridină anhidră și 20 ml de alcool etilic absolut. După răcire, amestecul se toarnă în apă rece. Precipitatul depus după recristalizare din etanol prezintă p.t. 232—233°C (cu desc), Rd. 70%. Cu H_2SO_4 concentrat dă coloratie galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{14}H_9O_2SN$ (M = 255,30):

	S%
Calculat	12,55
Găsit	12,65

I.R (KBr) γ 4 CH = 740 cm^{-1}; γ 2 CH = 820 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 640 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}.

Sinteza 2-carboxitioxanton-5,5-dioxidului (VII)

Metoda A. Un amestec de 0,4 g de *2*-formiltioxantonă și 30 ml de acid acetic glacial este încălzit pe sită. Prin refrigerent se adaugă, în porțiuni, timp de 15 min, 5 ml de perhidrol. Se mai încălzește încă 45 min la reflux. Amestecul de reacție este turnat în apă și precipitatul format se filtrează. Precipitatul se tratează cu o soluție de bicarbonat de potasiu 10% și se filtrează. Din filtrat cu H_2SO_4 10% precipită *2*-carboxitioxanton-*5,5*-dioxidul, care după recristalizare din acid acetic glacial prezintă p.t. 289—290°C, Rd. 75%.

Metoda B. 2 g de *2*-metiltioxantonă se dizolvă la cald într-un amestec format din 25 ml de acid acetic glacial și 10 ml de H_2SO_4 concentrat și se tratează, în porțiuni, cu 4 g de CrO_3, timp de 30 min. Amestecul de reacție este turnat în apă, iar precipitatul format după prelucrare obișnuită și recristalizare din acid acetic glacial prezintă p.t. 289—290°C, Rd. 80%.

Metoda C. Se dizolvă 0,7 g de *2*-brommetiltioxantonă în 25 ml de acid acetic glacial și prin refrigerent se adaugă, în porțiuni, timp de 2 ore, 1,7 g de CrO_3. Amestecul de reacție este turnat în apă, iar precipitatul obținut la filtrare după prelucrarea obișnuită prezintă p.t. 289—290°C, Rd. 20% Punctul mixt al *2*-carboxitioxanton-*5,5*-dioxidului obținut prin cele trei metode nu dă depresiune.

Analiza pentru $C_{14}H_8O_5S$ (M = 288,29):

	S%
Calculat	11,12
Găsit	11,49

I.R (KBr) γ 4 CH = 765 cm^{-1}; γ 2 CH = 840 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 680 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ (carboxilic) = 1 690 cm^{-1}; $\nu_{as}SO_2$ = 1 260; 1 290; 1 320 cm^{-1}; ν_sSO_2 = 1 150; 1 165 cm^{-1}; δSO_2 = 550 cm^{-1}.

Sinteza 2-carbmetoxitioxanton-5,5-dioxidului (VIII)

Într-o suspensie formată din 4,3 g de *2*-carboxitioxanton-*5,5*-dioxid în 100 ml de alcool metilic se barbotează timp de 4 ore HCl gazos. Se evaporă o parte din alcoolul metilic, apoi amestecul se toarnă în apă. Se filtrează precipitatul depus, se tratează cu o soluție de $KHCO_3$ 5% la cald. După două recristalizări din alcool metilic substanța prezintă p.t. 185—187°C, Rd. 44%.

Analiza pentru $C_{15}H_{10}O_5S$ (M = 302,31):

	S%
Calculat	10,61
Găsit	10,73

I.R (KBr) γ 4 CH = 760 cm^{-1}; γ 2 CH = 845 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 670 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ (esteric) = 1 730 cm^{-1}; $\nu_{as}SO_2$ = 1 240; 1 270; 1 315 cm^{-1}; ν_sSO_2 = 1 150; 1 170 cm^{-1}; δSO_2 = 550 cm^{-1}.

Sinteza α-(2-tioxantonil)-N-para-dimetilaminofenilnitronă (IX)

Se dizolvă 1,5 g de bromură de 2-tioxantonilmetilpiridiniu și 1 g de *p*-nitrozodimetilanilină în 150 ml de alcool etilic. Se adaugă apoi 0,7 g KOH dizolvat în 20 ml de apă și se lasă în repaus 19 ore. Precipitatul depus după recristalizare din etanol prezintă p.t. 197—198°C, Rd. 35%. Cu H_2SO_4 concentrat dă fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{22}H_{18}O_2SN_2$ (M = 374,46):

	S%
Calculat	8,56
Găsit	8,61

Sinteza clorhidratului de 2-dimetilaminometiltioxantonă (X)

Se refluxează timp de o oră un amestec format din 3 g de 2-brommetiltioxantonă în 15 ml de dietilamină. Amestecul de reacție se toarnă în apă. După filtrare, precipitatul format se dizolvă în eter. Prin barbotare de HCl gazos, în soluția eterică precipită clorhidratul 2-dietilaminometiltioxantonei. Precipitatul s-a dizolvat în alcool etilic și s-a precipitat prin adaos de eter. P.t. 235—236°C, Rd. 56%. Cu H_2SO_4 concentrat dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{18}H_{20}NOSCl$ (M = 333,88):

	S%
Calculat	9,60
Găsit	9,57

I·R (KBr) γ 4CH = 735 cm^{-1}; γ 2 CH = 820 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 640 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 600 cm^{-1}.

Sinteza clorhidratului de 2-piperidinometiltioxantonă (XI)

Se lucrează în mod analog ca în cazul sintezei clorhidratului de 2-dimetilaminometiltioxantonă (X), dar în loc de dietilamină se folosește piperidina. P.t. 286—287°C, Rd. 51%. Cu H_2SO_4 concentrat dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{19}H_{20}OSNCl$ (M = 345,89):

	S%
Calculat	9,27
Găsit	9,51

I·R(KBr) γ 4CH = 750 cm^{-1}; γ 2 CH = 830 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 640 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 600 cm^{-1}.

Sinteza clorhidratului de 2-morfolinometiltioxantonă (XII)

În mod analog din 2-brommetiltioxantonă și morfolină rezultă (XII).

Cu H_2SO_4 concentrat dă fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{18}H_{18}O_2SNCl$ (M = 347,86):

	S%
Calculat	9,21
Găsit	9,08

I·R (KBr) γ 4CH = 755 cm^{-1}; γ 2CH = 820 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 600 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 635 cm^{-1}.

Sinteza 2-acetoximetiltioxantonei (XIII)

Se fierbe timp de 2,5 ore un amestec format din 2,5 g de *2-brommetiltioxantonă*, 5,3 g de acetat de sodiu în 50 ml de acid acetic glacial. După răcire, amestecul se toarnă în apă rece. Precipitatul depus după filtrare și recristalizare din etanol prezintă p.t. 101—102°C, Rd. 99%. Cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{16}H_{12}O_3S$ (M = 284,34):

	S%
Calculat	11,30
Găsit	11,46

Sinteza 2-hidroximetiltioxantonei (XIV)

Se refluxează slab timp de 5 ore un amestec format din 2,3 g de *2*-acetoximetiltioxantonă, 4 g de KOH, 25 ml de alcool metilic și 10 ml de apă. După răcire se filtrează precipitatul gălbui, care după recristalizare din alcool metilic prezintă p.t. 166—167°C, Rd. 63%. Cu H_2SO_4 concentrat dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{14}H_{10}O_2S$ (M = 242,20):

	S%
Calculat	13,24
Găsit	13,55

I·R (KBr) γ 4CH = 760 cm^{-1}; γ 2CH = 820 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 630 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 585 cm^{-1}; ν_{OH} (asoc) = = 3 240 — 3 410 cm^{-1}.

Sinteza bromurii de S-(2-tioxantonometil)izotiouroniu (XV)

Se încălzește pe baie de apă 1,5 ore 2 g de *2*-brommetiltioxantonă, 0,6 g de tiouree în 30 ml de acetonă anhidră. Precipitatul format după filtrare și spălare cu alcool metilic fierbinte prezintă p.t. 261—262°C (cu desc.), Rd. 88%.

Cu H_2SO_4 concentrat se obține o colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru $C_{15}H_{13}OS_2N_2Br$ (M = 381,33):

	S%
Calculat	16,81
Găsit	16,87

I·R (KBr) γ 4 CH = 750 cm^{-1}; γ 2 CH = 835 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 650 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}; $\nu_{c=N}$ (exociclic) = = 1 620 cm^{-1}; ν_{NH} = 3 020 cm^{-1}.

Sinteza 2-mercaptometiltioxantonei (XVI)

2 g de bromură de S-(*2*-tioxantonometil)izotiouroniu se hidrolizează cu 2g de KOH în 50 ml de alcool metilic. După reflux de 2 ore, soluția fierbinte se filtrează, iar filtratul se acidulează cu HCl 2N. Precipitatul obținut se filtrează și se spală pe filtru cu apă. După uscare la temperatura camerei, substanța prezintă p.t. 119—120°C, Rd. 71%. O porțiune cristalizată din alcool metilicbenzen prezintă p.t. 124—

125°C. În timp temperatura de topire crește, ca urmare a oxidării la ditioderivat.
Analiza pentru $C_{14}H_{10}OS_2$ (M = 258,46):

	S%
Calculat	24,81
Găsit	24,70

I R (KBr) γ 4CH = 750 cm^{-1} ; γ 2CH = 820 cm^{-1} ; $\nu_{c=0}$ = 1 630 cm^{-1} ; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1} ; ν_{SH} = 2 530 cm^{-1}.

Sinteza disulfurii 2-mercaptometiltioxantonei (XVII)

La un amestec de 1,8 g de *2*-mercaptometiltioxantonă în 40 ml de acid acetic glacial la temperatura de 60—70°C se adaugă picătură cu picătură 30 ml de soluție de iod N/10. Precipitatul format se refluxează în alcool metilic. După filtrare, precipitatul se usucă la 60°C. P.t. 180—181°C, Rd. 55,55%.
Analiza pentru $C_{28}H_{18}O_2S_4$ (M = 514,72):

	S%
Calculat	24,91
Găsit	24,85

I R (KBr) γ 4CH = 745 cm^{-1}; γ 2CH = 825 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 645 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}.

Sinteza 2-rodanometiltioxantonei (XVIII)

Un amestec de 1,5 g de *2*-brommetiltioxantonă, 0,8 g de sulfocianură de amoniu în 40 ml de acetonă este refluxat timp de 1,5 ore. Amestecul de reacție se toarnă în apă, iar precipitatul obținut după filtrare și recristalizare din alcool etilic prezintă p.t. 181—182°C, Rd. 46%.

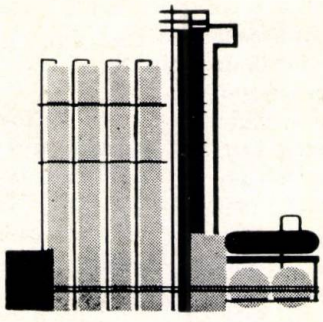
Analiza pentru $C_{15}H_9OS_2N$ (M = 283,37):

	C%	H%	N%	S%
Calculat	63,58	3,20	4,94	22,63
Găsit	63,33	3,42	4,91	22,42

I·R (KBr) γ 4CH = 745 cm^{-1}; γ 2CH = 825 cm^{-1}; $\nu_{c=0}$ = 1 630 cm^{-1}; $\nu_{c=c}$ = 1 590 cm^{-1}; ν SCN = 2 150 cm^{-1}.

Bibliografie

1. Mauss, H. În: Chem. Ber., **81**, 1948, p. 19.
2. Herbst, H. Schwefelorganische Verbindungen und ihre Verwendung in der Therapie. Leipzig, Akad. Verlag, 1953.
3. Kemper, F. Arzneimittel-Forsch. **10**, 1960, p. 777.
4. Protiva, M., Jilek, J. O. și Vejdelek, Z. În: Patent Ceh., **113**, 696, 15 febr. 1965, Chem. Abstr., **64**, 1966, p. 17 548.
5. *** Org. Synth. II, 1949, (trad. l. rusă) p. 445.
6. Vogel, A. I. Practical organic Chemistry, Ed. III, London, New York, 1956, p. 599.
7. Goldberg, I. În: Chem. Ber. **37**, 1904, p. 4 526.
8. Pelz, K. și Protiva, M. Collection Czech. Chem. Comm., **32**, 1967, p., 2 161.
9. Mayer, F. În: Chem. Ber., **43**, 1910, p. 584.



I. Duldner, V. Georgescu, S. Şerban, Alexandrina Weidenbächer şi A. Buzaş

SINTEZA ETANOLAMINELOR

INFLUENŢA UNOR PARAMETRI TEHNOLOGICI ASUPRA COMPOZIŢIEI AMESTECULUI DE REACŢIE

Etanolaminele sînt aminoalcooli alifatici, cu caracter bazic şi miros amoniacal, miscibile în orice proporţie cu apă şi alcooli, însă aproape insolubile în solvenţi nepolari. Punctele de fierbere ridicate ale etanolaminelor indică o înaintată asociaţie moleculară prin legături de hidrogen.

Mono- şi dietanolamina nu pot fi separate din soluţiile lor apoase cu hidroxizi alcalini, iar trietanolamina precipită sub formă de sare. Numai monoetanolamina este uşor antrenabilă cu vapori de apă.

Structura lor chimică asigură etanolaminelor un vast domeniu de utilizare, care cuprinde un număr mare de ramuri industriale. Importanţa lor se reflectă prin capacităţile de producţie existente, în continuă dezvoltare. În Statele Unite, producţia de etanolamine a depăşit în anul 1965 cifra de 90 000 t/an, ceea ce reprezintă o creştere de 15,4% faţă de anul 1964. Pentru 1967 a fost prevăzută o creştere în continuare a acestei producţii pînă la 103 000 t/an, urmînd ca să ajungă în 1971 la nivelul de 136 000 t/an. În ceea ce priveşte raportul în care se fabrică cele trei etanolamine, se observă o creştere a producţiei de trietanolamină în dauna celei de dietanolamină, pe cînd proporţia de monoetanolamină rămîne practic constantă.

O importantă utilizare a etanolaminelor este cea pentru purificarea gazelor industriale ca agent de absorbţie al componenţilor acizi (CO_2, H_2S ş.a.). Acest procedeu, cunoscut sub denumirea de procedeu Girdler, întrebuinţează soluţii diluate de mono- şi dietanolamină (10—20%), compuşii de adiţie formaţi descompunîndu-se uşor prin încălzire la 50°C.

Cantităţi importante de etanolamine se utilizează la fabricarea alcanolamidelor. Acestea sînt substanţe neionice, care se prepară prin condensarea mono- şi dietanolaminei cu un acid gras (acid lauric, oleic, stearic, miristic ş.a.) sau ester acid, în rapoarte diferite, cu sau fără catalizatori, la temperaturi ridicate.

Săpunurile de etanolamine se formează prin reacţia etanolaminelor cu acizi graşi la temperaturi joase şi fără catalizatori. Produsul de adiţie rezultat permite obţinerea unor emulsii ulei — apă foarte stabile şi are un larg domeniu de utilizare în fabricarea unor auxiliari textili şi a unor produse casnice şi industriale de mare utilitate.

Etanolaminele sînt de asemenea folosite pentru fabricarea unor produse farmaceutice (antihistaminice, antispasmotice, anestezice) şi fitofarmaceutice (sarea acidului *2,4*-diclorfenoxiacetic).

Fosfatul de trietanolamină este un excelent inhibitor de coroziune, folosit în special în soluţiile antigel pe bază de etilenglicoli. Amestecul de di- şi trietanolamină este utilizat pentru curăţirea carbonului de pe pistoanele motoarelor de aviaţie.

Ca aditiv pentru cimenturile Portland se întrebuinţează un amestec de trietanolamină cu sărurile de calciu ale acidului ligninsulfonic.

Prin reacţia cu sulfura de carbon, monoetanolamina dă naştere la *2*-mercaptotiazol, un accelerator de vulcanizare pentru cauciuc.

Deshidratarea monoetanolaminei duce la formarea etileniminei, prin polimerizarea căreia se obţine polietilenimina, folosită pentru modificarea fibrelor de polipropilenă, în industria hîrtiei, ca floculant cationic pentru limpezirea apelor ş.a.

Dietanolamina este utilizată în sinteza morfolinei, un emulgator şi solvent important.

Enumerarea succintă a posibilităţilor de utilizare a etanolaminelor este departe de a fi completă, ele devenind tot mai numeroase şi variate.

Procedeele de obţinere a etanolaminelor

Pe scară industrială, etanolaminele se prepară aproape exclusiv prin reacţia oxidului de etilenă cu amoniac lichid, cînd se obţine un amestec de mono-, di- şi trietanolamină, conform următoarelor ecuaţii:

$$CH_2—CH_2 + NH_3 \rightarrow HOCH_2CH_2NH_2. \quad (1)$$
$$\backslash O /$$

$$CH_2—CH_2 + HOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow (HOCH_2CH_2)_2NH. \quad (2)$$
$$\backslash O /$$

$$CH_2—CH_2 + (HOCH_2CH_2)_2NH \rightarrow (HOCH_2CH_2)_3N. \quad (3)$$
$$\backslash O /$$

Se lucrează în reactoare tip coloană, cu sau fără agitare mecanică, în care se alimentează în flux continuu soluţia amoniacală cu o concentraţie de 24—35% NH_3 şi oxidul de etilenă lichid sau gazos. În toate cazurile se asigură evacuarea rapidă a cantităţilor mari de căldură degajată, menţinîndu-se însă temperatura de reacţie între limitele de 20—40°C.

Este cunoscut de asemenea un procedeu de obţinere a etanolaminelor într-un reactor, format din două compartimente, în scopul limitării timpului de contact între materiile prime şi produsele rezultate. S-a elaborat totodată o tehnologie de lucru care necesită concentraţii mici de apă, iar pe de altă parte un procedeu care lucrează în mediu anhidru.

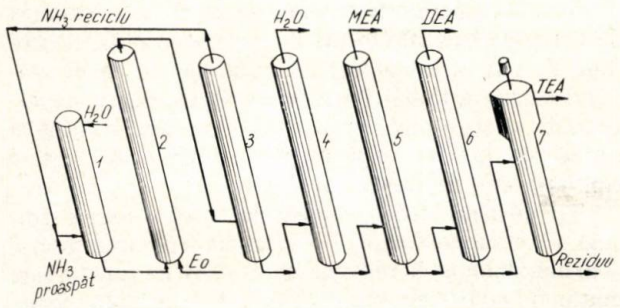


Fig. 1. Schema de principiu a instalației-pilot pentru obținerea etanolaminelor:

1 — absorber pentru amoniac; *2* — reactor, *3* — coloana de degazare; *4* — coloana de deshidratare; *5* — coloana pentru *MEA*; *6* — coloana pentru *DEA*; *7* — evaporator pelicular pentru *TEA*.

Experimentările pentru elaborarea tehnologiei de fabricație a etanolaminelor au fost efectuate în fază de laborator și pilot, în cadrul Institutului „CHIMIGAZ" — Mediaș. Schema de principiu a instalației-pilot cu funcționare continuă este redată în figura 1.

Amoniacul proaspăt și cel reciclat se introduc în coloana *1* pentru absorbție în apă, formînd o soluție cu concentrația de circa 25%. Soluția de amoniac și oxidul de etilenă se aduc la partea inferioară a reactorului *2*, asigurîndu-se omogenizarea perfectă a reactanților și evacuarea rapidă a căldurii de reacție în condițiile realizării unei conversii practic integrale a oxidului de etilenă. Produsul brut de reacție este trecut la coloana de degazare *3*, în care se recuperează amoniacul nereacționat, și apoi la coloana *4*, în care se separă apa; în continuare, în coloana *5* se fracționează în vacuum și se obține ca produs de vîrf monoetanolamina și în coloana *6* dietanolamina, iar în aparatul de distilare *7* trietanolamina.

Partea experimentală

Factorul principal care influențează compoziția amestecului de etanolamine este raportul molar dintre amoniac și oxidul de etilenă, care în experiențele efectuate a fost variat între limitele de 1/1 și 15/1. În funcție de acest raport este posibilă dirijarea reacției înspre formarea în cantități predominante ale mono-, di- sau trietanolaminei. Rezultatele experiențelor efectuate sînt reprezentate în diagramele din figura 2 în comparație cu datele indicate de literatură. Analizînd aceste rezultate, se constată că, pentru a obține monoetanolamina ca produs principal, este necesar a se utiliza un raport molar NH_3/EO mare, și anume 15/1 sau mai mult. Pe de altă parte, reducînd treptat acest exces pînă la un raport molar de 1 : 1, se realizează mărirea conținutului de trietanolamină în amestecul de reacție de la 9 pînă la 72%.

Studiind influența temperaturii de reacție asupra conversiei oxidului de etilenă și a randamentului în etanolamine, se observă că rezultatele optime se obțin în intervalul de temperatură de 25—35°C. La temperaturi mai mari scade conversia datorită pierderilor de oxid sub formă gazoasă, cînd devine necesară mărirea presiunii de lucru. Scăderea temperaturii de reacție determină de asemenea micșorarea conversiei datorită vitezei de reacție foarte mici, fapt care ar duce la prelungirea nejustificată a timpului de reacție, respectiv micșorarea debitului de alimentare a reactorului, deci scăderea productivității lui. Reducerea temperaturii de reacție cauzează, pe de altă parte, o creștere a concentrației monoetanolaminei. În diagramele din figurile 2 și 3 sînt reprezentate rezultatele experiențelor efectuate cu un raport molar dintre reactanții NH_3/EO de 5/1. În condiții optime de lucru, conversia oxidului de etilenă variază între 95 și 98%.

Evacuarea căldurii de reacție se realizează atît prin intermediul apei, care se introduce sub formă de soluție amoniacală în sistemul de reacție, cît și

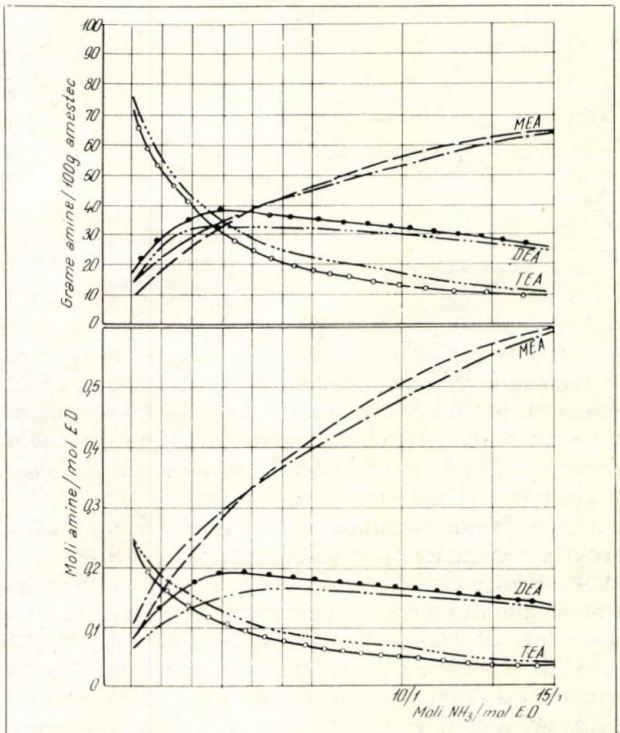


Fig. 2. Influența raportului dintre reactanți asupra compoziției amestecului de etanolamine.

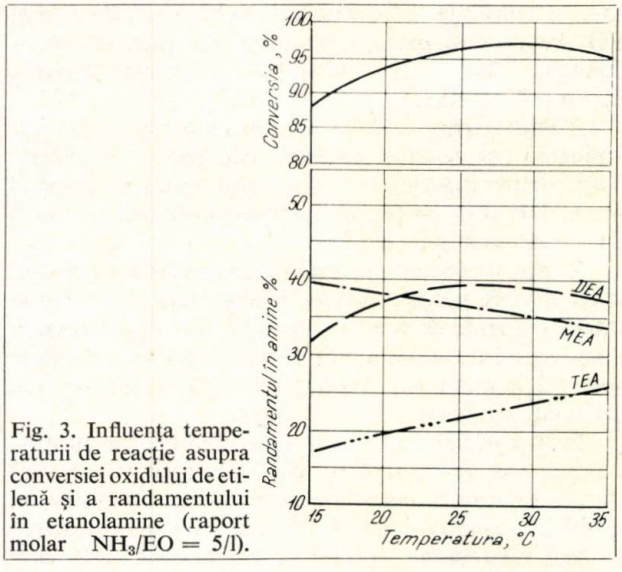


Fig. 3. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei oxidului de etilenă și a randamentului în etanolamine (raport molar NH_3/EO = 5/1).

al agentului de răcire. Dat fiind faptul că cantitățile utilizate de apă sînt destul de importante, iar pentru separarea lor este necesar un consum de energie,

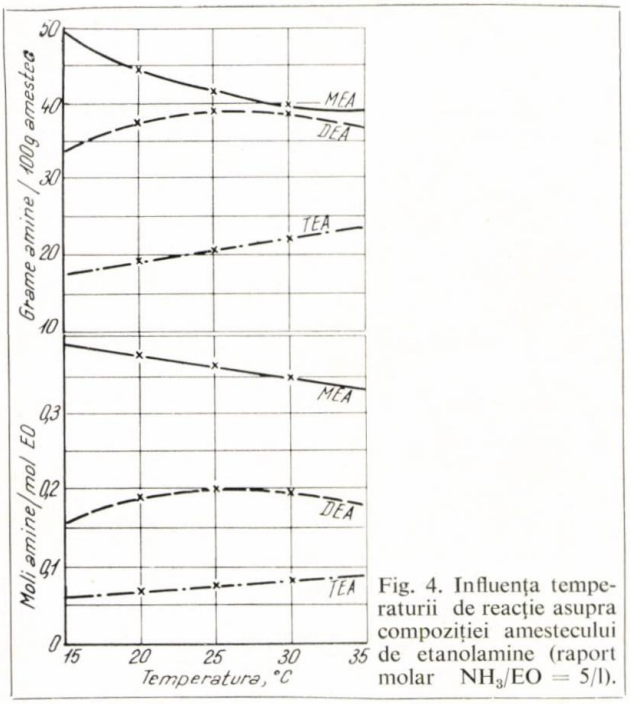


Fig. 4. Influența temperaturii de reacție asupra compoziției amestecului de etanolamine (raport molar $NH_3/EO = 5/1$).

s-a urmărit posibilitatea reducerii proporției de apă în amestecul oxid de etilenă-amoniac de la 55 la 35%. Pentru a putea realiza același grad de transformare a reactanților, s-a impus mărirea presiunii de regim peste 3 kgf/cm², evitînd astfel pierderile de amoniac și oxid de etilenă sub formă gazoasă.

A fost studiată de asemenea influența unui adaos progresiv de monoetanolamină asupra cantității formate de monoetanolamină și deci asupra compoziției amestecului de etanolamine, rezultat în timpul reacției. S-a observat că, la un adaos de aproximativ 0,5 moli MEA/mol EO, se formează în timpul reacției un amestec cu compoziția medie de 60% DEA și 40% TEA. Adăugînd cantități mai mari de monoetanolamină, o parte se consumă, reacționînd cu oxidul de etilenă și transformîndu-se în dietanolamină. Astfel, în cazul unui adaos de 1, respectiv 0,6 moli MEA/mol EO, se consumă 0,32, respectiv 0,11 moli MEA/mol EO. Pe de altă parte, cantitățile mai mici de MEA adăugate determină și formarea monoetanolaminei în timpul reacției.

Efectul termic al reacției de formare a etanolaminelor s-a calculat pe baza căldurilor de ardere, determinate practic, și a fost găsit pentru raportul molar NH_3/EO de 5/1 și condițiile alese de lucru egal cu 3 100 kcal/l.

Recuperarea amoniacului nereacționat s-a rezumat la o degazare simplă, urmată de absorbția amoniacului într-o coloană de spălare cu apă. La deshidratarea amestecului de etanolamine realizată printr-o distilare sub vid înaintat s-a obținut un amestec anhidru cu un conținut maxim de 1% H_2O.

Pentru obținerea unor produse finite cu o puritate cît mai ridicată, incolore sau slab gălbui, procesul de fracționare a etanolaminelor trebuie efectuat în astfel de condiții încît să fie evitată supraîncălzirea și deci degradarea termică a produselor, fapt care duce la obținerea unor reziduuri rășinoase. S-a constatat că acest proces de descompunere este favorizat de însuși materialul de construcție al coloanelor de distilare. Lucrînd în coloane de sticlă cu umplutură de fier și de V_2A sub formă de șpan, s-au obținut produse de vîrf cu o culoare slab gălbuie. În cazul șpanului de fier a rămas un reziduu vîscos, negru, reprezentînd o cantitate de 14—15% g din cantitatea introdusă, iar în cazul umpluturii de V_2A această cantitate era de numai 2—3% g.

Ținînd cont și de punctele de fierbere foarte ridicate ale etanolaminelor, s-a efectuat separarea mono- și dietanolaminei în coloane de distilare cu funcționare continuă, construite din oțel V_2A, la o presiune remanentă de 25—30 mm Hg.

Rectificarea trietanolaminei n-a putut fi efectuată în coloane de distilare cu umplutură datorită degradărilor termice avansate ale produsului. Din acest motiv s-a realizat studiul acestei faze pe o coloană de distilare în strat pelicular, caracterizată printr-o pierdere minimă de presiune a vaporilor rezultați și un timp de contact foarte redus, deci condiții care favorizează o distilare menajată a produsului.

În scopul obținerii unor produse finite de puritate ridicată, s-a efectuat o rectificare finală pe o coloană în strat pelicular.

Pentru urmărirea procesului tehnologic de sinteză și purificare a etanolaminelor, cît și pentru caracterizarea produselor finite, au fost realizate o serie de probleme analitice, dintre care cea mai importantă a fost determinarea concentrației etanolaminelor în amestecul lor. În acest scop a fost aplicată o metodă potențiometrică, care constă în următoarele titrări succesive:

a) determinarea di- și trietanolaminei în urma transformării monoetanolaminei într-o bază Schiff, prin reacția ei cu aldehida salicilică;

b) determinarea trietanolaminei în mediu de acid acetic după acetilare prealabilă a mono- și dietanolaminei, titrarea efectuîndu-se cu acid percloric în mediu de acid acetic glacial;

c) determinarea alcalinității totale cu o soluție de acid clorhidric.

Concluzii

Studiile cu privire la procesul de sinteză a mono-, di- și trietanolaminei au dus la elaborarea unei tehnologii de fabricație care permite obținerea unor produse finite de calitate superioară.

Aceste produse corespund din punct de vedere calitativ celor provenite din import. Ele au fost folosite cu rezultate foarte bune în sinteza morfolinei, a etileniminei, a unor alcanolamide și produse cosmetice, ca agent de neutralizare a alchilsulfaților în vederea obținerii de produse auxiliare, cît și în chimia analitică pentru complexarea fierului. Instalația poate fi ușor automatizată, asigură o productivitate ridicată și realizarea unor indici tehnico-economici superiori.

Bibliografie

1. Fischer, E. Chemie der Aethanolamine und anderer Alkanolamine, Heidelberg, 1942.
2. Kirk-Othmer. Encyklopedia of Chemical Technology, Ed. II, **1**, 1963, p. 810.
3. Ferrero, Bebé, Flamme. În: Bull. Soc. Chem. Belg., **56**, 1947, p. 349.
4. Potter, Laughlin. În: Can. Jour. Research, **25**, sec. B, 1947, p. 405.
5. * * * În: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, **3**, 1956, p. 145.
6. Ropuszynski ş.a. În: Przm. Chem., **45**, nr. 5, 1966, p. 276.
7. * * * În: I.E.C., **53**, nr. 8, 1961, p. 23 A.
8. Neniţescu, C. Tratat elementar de chimie organică, ed. IV, **2**, 1958, p. 349.
9. Ropuszynski ş.a. În: Przm. Chem., **46**, nr. 11, 1963, p. 652.

V. Ioviță, Clara Ioviță, Ecaterina Stan și Constanța M. Pandele

CATALIZATOR NEMERCURIC PENTRU HIDRATAREA ACETILENEI ÎN FAZĂ DE VAPORI

Sinteza catalitică heterogenă a acetaldehidei prin reacția de hidratare a acetilenei cu vapori de apă constituie obiectul a numeroase cercetări.

Lucrările sînt justificate de importanța crescîndă a acetaldehidei în industria organică și de neajunsurile provocate de procedeul Kucerov, care utilizează drept catalizator sulfatul mercuric, toxic și scump. Pentru regenerarea catalizatorului se folosește acidul azotic, acidul sulfuric și amestecul lor, care provoacă coroziuni puternice în instalație.

Literatura de specialitate tratează problema catalizatorilor nemercurici, descriind o gamă largă de compuși care ar putea avea rol catalitic în reacția dintre:

$$C_2H_2 + H_2O_{(v)} = CH_3CHO.$$

A. Gorin și colaboratorii săi [1, 2, 3] au studiat activitatea catalitică a fosfaților metalici în reacția de hidratare a acetilenei. Dintr-un număr considerabil de fosfați studiați au fost găsiți activi în special fosfații de cupru, cadmiu și zinc. În comparație cu aceștia, fosfații de fier și nichel se caracterizează printr-o activitate redusă sau o lipsă totală de activitate la fosfații de aluminiu, calciu, stronțiu și bariu.

Cel mai activ este fosfatul de cupru la o temperatură de început de reacție de 250—300°C, dar nu este suficient de selectiv. În condițiile reacției duce la formarea crotonaldehidei ca produs secundar și la polimerizarea acetilenei în cupren, care provoacă înfundarea țevilor reactorului.

Fosfatul de cadmiu se caracterizează printr-o activitate mai scăzută în comparație cu fosfatul de cupru, necesitînd și o temperatură de început de reacție mai ridicată 330—350°C. Are în schimb selectivitate și stabilitate mai bune.

Cel mai puțin activ este fosfatul de zinc.

Explicația comportării diferite a fosfaților studiați în reacția de hidratare a acetilenei a fost găsită de Gorin în analiza structurii învelișului stratului de electroni ai cationilor ce intră în compoziția fosfaților respectivi. Din acest punct de vedere fosfații de cupru, cadmiu și zinc, care sînt catalizatori activi, prezintă proprietăți comune, în sensul că au unul sau doi electroni exteriori pe sub grupa „*s*", iar sub grupa „*d*" este completă cu 10 electroni (Cu 3 d^{10} 4 S; Cd 4 d^{10} 5 S^2; Zn 3 d^{10} 4 S^2).

Elementele la care subgrupa „*d*" nu este completă, deși are electroni „*s*" externi, prezintă o activitatere dusă în procesul de hidratare a acetilenei (Fe $3d^6$ $4S^2$; Ni $3d^8$ $4S^2$). Lipsa totală a electronilor „*d*" la elementele Al $3S^2$ 3 *p*; Ca$3p^6$ $4S^2$; Sr $4p^6$ $5S^2$; Ba $5p^6$ $6S^2$ duce la o lipsă totală de activitate a fosfaților cărora le corespund. Deci numărul de electroni ai subgrupei „*d*" are rol hotărîtor în alegerea cationului. Fosfatul de calciu inactiv în reacția de hidratare a acetilenei este un foarte bun suport pentru fosfații activi și este folosit ca atare [3].

Autorii citați consideră ca importantă, pe lîngă structura învelișului stratului de electroni, și o anumită mărime determinată a sarcinii electrice a cationului, egală cu doi. La o valoare a sarcinii mai mică pe cationi monovalenți (Ag) nu se poate atinge gradul de polarizare sau ionizare a acetilenei.

Pe baza considerațiilor teoretice descrise, s-a trecut la studiul obținerii unui catalizator de fosfat de cadmiu pe suport de fosfat de calciu care se evidențiază, după datele din literatură [3], printr-o activitate ridicată, selectivitate bună, stabilitate de 2 600 de ore. Durata ciclului de contactare 50—70 de ore. Acest tip de catalizator se poate regenera în curent de amestec de aer și vapori de apă, corespunzînd întru totul condițiilor care se cer unui catalizator industrial.

Partea experimentală

Pentru prepararea unui catalizator de compoziție definită de Gorin prin raportul molar optim:

$$\frac{CaO + CdO}{P_2O_5} = 2{,}65 - 3{,}15,$$

care caracterizează raportul între conținutul de fosfați acizi față de cei neutri, a fost necesar un studiu al dependenței compoziției catalizatorului de condițiile de precipitare.

Scopul prezentei lucrări este studiul dependenței compoziției catalizatorului de *p*H-ul agentului de precipitare. Precipitarea se face prin adăugarea soluției de fosfat de amoniu (agent de precipitare) peste soluția sărurilor de azotați de calciu și cadmiu. Fosfatul de amoniu se prepară prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac pînă la *p*H-ul dorit.

S-au preparat astfel trei probe de catalizator, care diferă între ele prin *p*H-ul agentului de precipitare *p*H = 9, 10, 11. Precipitatul astfel obținut se spală prin decantare pentru îndepărtarea ionilor NO_3^- și NH_4^+ formați și se filtrează. Pasta obținută se extrudează în granule cu ⌀ = 3 mm și lungi de 5 mm.

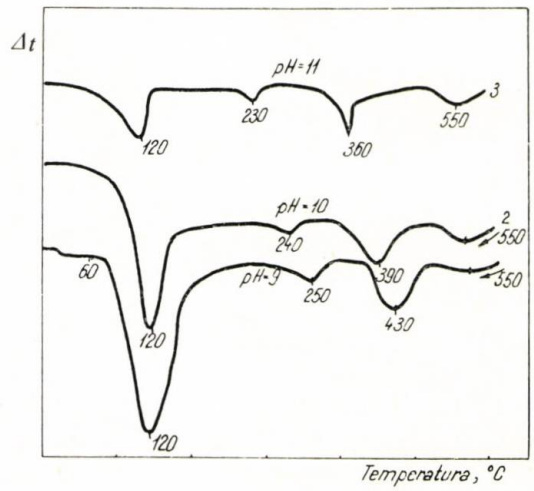


Fig. 1.

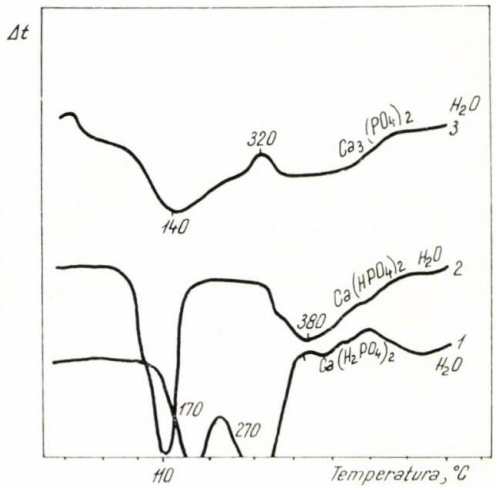


Fig. 2.

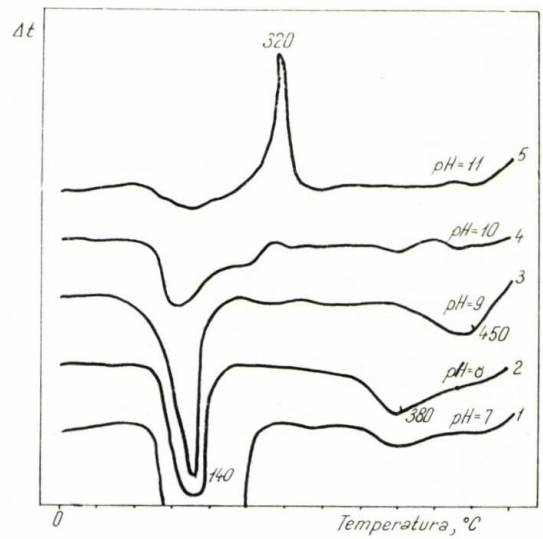


Fig. 3.

Granulele se usucă la 110°C. Probele de catalizator au fost supuse analizei termodiferențiale [4], obținîndu-se curbele din figura 1.

Din figura 1 se desprind trei efecte endotermice. Pentru clarificarea naturii acestor efecte s-au analizat termodiferențial sărurile pure de calciu (fig. 2), și anume: fosfatul de calciu monosubstituit $(PO_4H_2)_2CaH_2O$ — curba *1*, fosfatul de calciu bisubstituit $PO_4HCa.2H_2O$ — curba *2* și fosfatul de calciu neutru $(PO_4)_2Ca_3.H_2O$ — curba *3*.

În figurile 3 și 4 sînt arătate curbele termodiferențiale: a fosfatului de calciu (fig. 3) și a fosfatului de cadmiu (fig. 4), obținuți prin precipitarea din soluțiile azotaților respectivi cu fosfat de omoniu cu *p*H = 7, 8, 9, 10.

Din analiza figurilor 1, 2, 3 rezultă ca o primă concluzie că probele de catalizatori obținute la valorile 9, 10, 11 ale *p*H-ului agentului de precipitare nu conțin fosfat de calciu monosubstituit, deoarece curbele nu prezintă minime endoterme caracteristice la 170—270°C, ca în figura 2, curba *1*. Catalizatorul conține în schimb fosfat de calciu bisubstituit și neutru. Primul efect endotermic la catalizatorul care are în compoziția sa o cantitate apreciabilă de fosfat de calciu bisubstituit este legat de deshidratarea acestuia la 120°C:

$$CaHPO_4.2H_2O = CaHPO_4 + 2H_2O.$$

Al doilea și al treilea efect endotermic cu minim la 230—250°C și 360—430°C este legat de disocierea sării acide a fosfatului de cadmiu.

Curbele din figura 4, care reprezintă analiza termodiferențială a probelor de săruri de cadmiu, se pot împărți în două grupe.

Curbele *1* și *2*, obținute prin precipitare cu fosfat de amoniu la *p*H 7,8, și curbele *3*, *4*, *5*, obținute la valori ale *p*H-ului mult mai mari.

Probele care corespund curbelor *1* și *2* conțin în componența lor fosfat de cadmiu monosubstituit $Cd(PO_4H_2)_2.2H_2O$, iar efectul endotermic de la 94°C corespunde deshidratării acestuia:

$$Cd(H_2PO_4)_2.2H_2O = Cd(H_2PO_4)_2 + 2H_2O.$$

Efectul endotermic de la 350°C figura 4, curbele *1* și *2* este legat de formarea metafosfatului de cadmiu după reacția:

$$Cd(H_2PO_4)_2 = Cd(PO_3)_2 + 2H_2O.$$

Curbele *3*, *4* și *5* din figura 4 indică disocierea fosfatului de cadmiu și amoniu disubstituit. Această disociere se efectuează în două stadii:

1. Îndepărtarea amoniacului la 228°C:

$$Cd\,NH_4PO_4 = Cd\,HPO_4 + NH_3.$$

2. Formarea pirofosfatului de cadmiu la 386°C:

$$2HCdPO_4 = Cd_2P_2O_7 + H_2O.$$

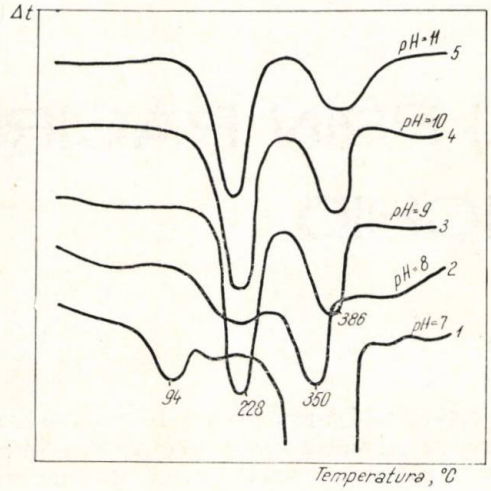


Fig. 4.

Din figura 4 rezultă că și la valori mari ale *p*H-ului are loc neapărat formarea sărurilor acide de cadmiu.

Schimbarea valorii efectului endotermic prin deplasarea minimului curbelor *1* și *3* din figura 1, condiționată de trecerea sărurilor bisubstituite în pirofosfat, are loc datorită condițiilor precipitării comune, cînd se formează săruri complexe de calciu, cadmiu și amoniu bisubstituite.

Efectul exoterm cu maximum de 320°C (fig. 3 curba *5*) este provocat de disocierea azotatului de amoniu rămas în catalizator. Cu creșterea *p*H-ului agentului de precipitare crește starea coloidală a precipitatului, care face ca spălarea să fie îngreuiată.

În concluzie, se poate spune că catalizatorul cadmiu, calciu fosfatic preparat prin precipitarea din soluțiile azotaților de calciu și cadmiu cu acid fosforic neutralizat cu amoniac, este format din fosfat de calciu neutru, fosfat de calciu bisubstituit și fosfat complex de cadmiu, calciu și amoniu.

Catalizatorii obținuți în condițiile menționate au fost supuși probei de activitate pe o instalație de laborator și s-a obținut un grad de conversie a acetilenei în acetaldehidă de 60%.

Bibliografie

1. Gorin, I. A. și colab. În: Jurnal Obsc. Himii, XXVIII, nr. 9, 1958, p. 2 328.
2. Gorin, I. A. și colab. În: Jurnal Prikl. Himii, XXIX, nr. 7, 1959, p. 2 125.
3. Gorin, I. A. și colab. În: Him. Prom., nr. 3, 1959.
4. * ** Prospect Derivatograf tip M.O.M. R.P.U.

△ △ △

CONFERINȚA REPUBLICANĂ DE CHIMIE ANALITICĂ, CONSTANȚA, 24—28 septembrie 1969

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Secția de Chimie, organizează la Constanța, în zilele de 24—28 septembrie 1969, Conferința Republicană de Chimie Analitică, cu următoarele secții:

Secția I — Metode chimice de analiză
Secția II — Metode fizice de analiză
Secția III — Construcții de aparate și dispozitive folosite în analiza chimică
Secția IV — Automatizarea măsurărilor analitice și tehnica măsurărilor automatizate

Cei care doresc să participe la lucrările conferinței urmează să completeze talonul de participare care se va trimite prin instituții și să-l expedieze pînă la data de 1 ianuarie 1969.

Cei care doresc să prezinte referate și comunicări, sînt rugați să expedieze rezumatele lucrărilor, în 3 exemplare, în limbile română și engleză (maximum 500 cuvinte), pînă la data de 15 februarie 1969.

Propunerile vor fi selecționate pe baza acestor rezumate și pînă la 1 aprilie 1969, se va comunica rezultatul pentru lucrările introduse în program.

Întreaga corespondență va fi expediată pe adresa:
Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Secția Chimie. Pentru Comitetul de organizare al Conferinței Republicane de Chimie Analitică, Calea Victoriei nr. 118, Etaj I, Sector 1.

E. Ionescu, Eugenia Tomescu și S. Benar

GRANULAREA UREEI PRIN RĂCIRE ÎN MEDIU LICHID

Dintre compușii cu azot, industria de uree a cunoscut pe plan mondial o dezvoltare deosebită, datorită utilizărilor sale vaste în agricultură și diferite ramuri industriale, precum și datorită perfecționării procedeelor de fabricare.

Deși cunoscută de aproape două secole, fabricarea ureei pe scara industrială a început abia în anul 1920, înregistrîndu-se creșteri sensibile mai ales din anul 1960. Se apreciază pentru anul 1970 o producție de 12—16 mil. t.

Numeroasele procedee de fabricare a ureei au la bază sinteza directă din amoniac și bioxid de carbon. Metoda de obținere a suferit în timp îmbunătățiri, în special în sensul recuperării gazelor nereacționate și în reducerea investițiilor, ceea ce a dus în final la micșorarea prețului de vînzare pe piața mondială. Ureea a devenit astfel competitivă din anul 1962 cu azotatul de amoniu, ambele revenind la același preț pe tonă de substanță activă.

În prezent, din producția mondială de uree, circa 80% este utilizată ca îngrășămînt, 11% se consumă în zootehnie, restul fiind destinat diferitelor aplicații industriale și anume: prelucrarea materialelor plastice termorigide și a rășinilor ureoformaldehidice, în industria petrolieră, farmaceutică, alimentară etc. Fiecare dintre aceste utilizări impune anumite condiții de puritate, în special limitează conținutul de biuret.

În Republica Socialistă România prima instalație de uree a intrat în funcțiune în anul 1961. Pentru anul 1970 se prevede o producție de circa 900 000 t de uree.

Fabricarea ureei din amoniac și bioxid de carbon cuprinde următoarele faze, principale: sinteza, descompunerea carbamatului de amoniu, distilarea topirii cu separarea și recuperarea gazelor reziduale, concentrarea soluției de uree, cristalizarea sau granularea, uscarea, ambalarea și depozitarea.

În funcție de natura produsului finit care se urmărește a se obține — cristalizat sau granulat — variază și modul de prelucrare a soluțiilor de uree rezultate la faza de distilare.

Astfel, în cazul obținerii ureei cristalizate, concentrarea soluției se face în limitele de 80—90% uree, după care are loc răcirea soluției concentrate în dispozitivul de cristalizare. Cristalele sînt apoi centrifugate și uscate în tambur pînă la conținutul de umiditate dorit, în mod obișnuit 0,5%. Dacă se urmărește obținerea ureei în stare de granule, concentrarea soluției de uree se face pînă la 98—99%, după care soluția concentrată este pulverizată cu ajutorul unui dispozitiv de granulare centrifugal sau prin duze de stropire la partea superioară a unui turn de granulare, în care picăturile formate se răcesc circulînd în contracurent cu aerul introdus la baza turnului, solidificîndu-se sub formă de granule sferice. Umiditatea finală a granulelor este de 0,3—0,5%, astfel încît nu mai sînt necesare uscarea suplimentară și pudrarea produsului.

Concentrarea avansată a soluției impusă de sistemul de granulare în turnuri răcite cu aer, are ca rezultat mărirea conținutului de biuret, astfel încît concentrația acestuia în ureea granulată atinge în mod obișnuit valori pînă la 1%. Trecerea materialelor în formă granulară prezintă o serie de avantaje și anume: reducerea pierderilor prin prăfuire, ameliorarea unor însușiri fizice nesatisfăcătoare (higroscopicitatea, aglomerarea), ușurința de manipulare permițînd mecanizarea și automatizarea operațiilor ulterioare, favorizarea execuției unor procedee ulterioare ca uscare, calcinare etc.

Pentru realizarea acestor obiective, granulele rezultate trebuie să aibă rezistență mecanică satisfăcătoare, forma regulată și dimensiuni uniforme, să curgă liber și să prezinte suprafața specifică redusă.

Există mai multe metode de granulare care se realizează prin diverse procedee tehnice:

— comprimare (tabletare, brichetare);

— agitare și rostogolire (în tambur, taler, sferodizer);

— răcire (solzificare, perlare).

În instalațiile mari de obținere a ureei granulate se aplică procedeul de perlare, adică de pulverizare a topiturii în turnuri de granulare răcite printr-un curent de aer. Recent la T.V.A. (S.U.A.) au fost efectuate lucrări pentru granularea pe taler rotativ, pornind de la topituri de 99,70% uree și 145°C, temperatura granulelor fiind de 115—120°C.

În cele ce urmează se descriu încercările de obținere a ureei granulate în laborator prin răcire în mediu lichid.

Procedeul este utilizat numai pentru granularea substanțelor în stare topită și se bazează pe divizarea topiturii în picături și solidificarea lor prin cădere într-un mediu de răcire lichid, în care substanța respectivă nu este solubilă. Procedeul a fost aplicat la granularea azotatului de calciu și a nitrocalcarului.

Metoda de granulare prin perlare în mediu lichid constă în următoarele faze:

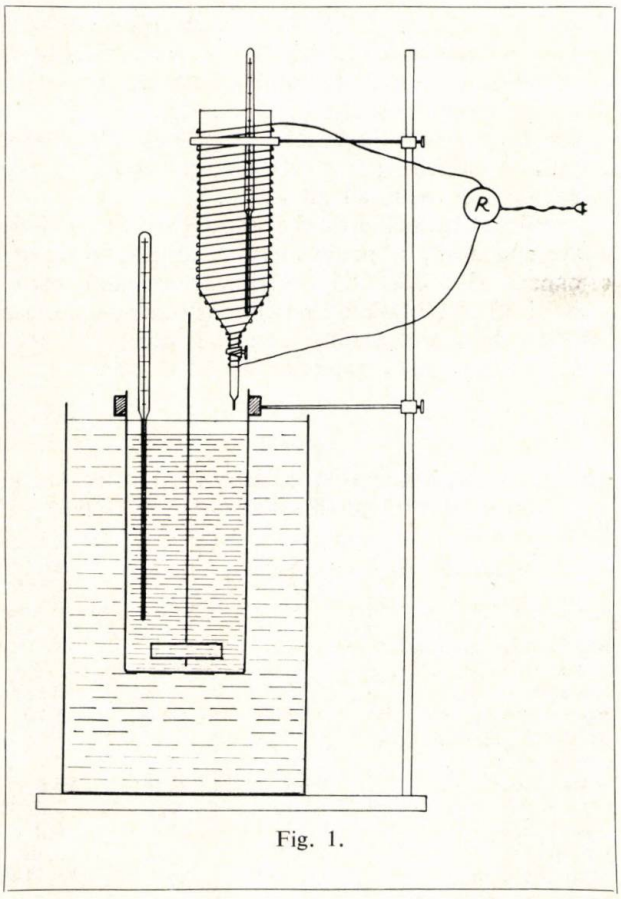


Fig. 1.

— dispersarea topiturii în picături și solidificarea prin cădere într-o coloană de ulei mineral (sau alt mediu de răcire);

— separarea granulelor prin sitare urmată de centrifugare, uleiul fiind reintrodus în circuit;

— ambalarea și depozitarea granulelor.

Experiențele au fost efectuate într-o instalație din sticlă (fig. 1), constituită dintr-un rezervor pentru mediul de congelare răcit din exterior cu apă, menținut sub ușoară agitare în scopul evitării lipirii granulelor și un vas topitor cu încălzire electrică reglabilă, din care se face distribuirea soluției în jet continuu cu ajutorul unei duze calibrate dispuse la circa 3 cm de nivelul lichidului de congelare.

S-a utilizat uree tehnică cristalizată, care a fost dizolvată în apă, obținîndu-se soluții de diverse concentrații. Temperatura lichidului de răcire a fost menținută la 40—45°C. Granulele rezultate au fost separate prin filtrare pe o pîlnie cu placă poroasă, apoi prin centrifugare timp de 5 min la turația de 3 000 rot/min. S-a considerat produs util fracțiunea de granule cu diametrul cuprins între 1 și 3 mm.

S-a cercetat în primul rînd influența concentrației soluției de uree asupra rezistenței mecanice și compoziției chimice și granulometrice ale produsului.

Rezultatele acestei serii de încercări în care s-a lucrat cu topitură conținînd 90—98,5% uree, sînt prezentate în tabela 1. Conținutul de umiditate s-a determinat cu metoda Karl — Fischer, rezistența mecanică la compresiune prin determinarea presiunii de rupere, cantitatea de ulei remanent prin spălare cu *n*-heptan, iar biuretul colorimetric.

Tabela 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI TOPITURII DE UREE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ȘI CHIMICE A GRANULELOR DE UREE OBȚINUTE PRIN RĂCIRE ÎN ULEI MINERAL

Nr. probei	Topitura		Granulometria			Rezistența mecanică (R = g/granulă, σ = kg/cm²)								Produsul granulat		
						∅ = 3—4 mm		∅ = 2,5—3 mm		∅ = 1,5—2,5 mm		∅ = 1—1,5 mm				
	H_2O, %	biuret, %	> 3 mm	1—3 mm	< 1 m	R	σ	R	σ	R	σ	R	σ	H_2O, %	biuret, %	ulei remanent, %
1	1,6	0,92	—	—	—	910	9,48	870	14,75	700	22,3	—	—	1,56	0,98	0,55
2	2,04	—	0,6	98,4	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	2,19	—	0,58	98,67	1,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	3,3	0,82	0,7	97,8	1,50	—	—	615	10,4	555	17,64	—	—	3,18	0,63	0,63
5	3,63	—	0,53	98,06	1,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	4,5	0,73	0,75	97,5	1,75	—	—	590	10,0	500	15,9	380	31,1	3,83	0,77	0,72
7	5,20	—	0,30	95,63	4,17	—	—	585	9,92	500	15,9	360	29,4	3,37	—	—
8	5,52	0,82	2,69	95,66	1,65	710	7,39	650	11,0	490	15,6	390	31,8	4,03	0,88	0,83
9	6,84	0,67	4,41	93,31	2,28	—	—	—	—	—	—	—	—	3,85	0,69	0,67
10	7,17	0,61	5,61	91,87	2,52	—	—	625	10,6	480	15,4	180	40,9	3,87	0,63	0,91
11	8,31	0,6	3,30	92,4	4,30	—	—	515	8,72	380	12,1	255	20,8	3,23	0,57	—
12	9,82	0,51	4,9	90,2	5,9	430	4,48	260	4,41	255	8,12	—	—	2,43	0,53	—
13 SUA	—	—	—	69,16	30,84	—	—	—	—	475	15,13	380	31,3	0,8	2,19	—
Elveția	—	—	—	86,19	13,81	—	—	—	—	290	9,23	310	25,3	0,6	0,81	—

În domeniul de concentrații 90—98,5%, limite corepunzătoare situației existente în prezent în instalațiile de uree cristalizată, respectiv uree granulată în turnuri prin răcire cu aer, sistemul de granulare cercetat, prin răcire în ulei, a permis obținerea unui produs constituit din peste 92% fracțiune utilă (1—3 mm) așa după cum rezultă din datele prezentate în tabela 2.

Tabela 2

GRANULAȚIA PRODUSULUI OBȚINUT DIN TOPITURI LA DIFERITE CONCENTRAȚII

H_2O în topitură, %	Compoziția granulometrică a produsului, %				
	3 mm	2,5—3 mm	1,5—2,5 mm	1—1,5 mm	1 mm
1,77	0,6	10,52	81,6	5,86	1,35
2,04	1,3	12,8	79,1	5,48	1,16
2,19	0,58	15,18	75,9	6,57	1,75
3,63	0,54	13,15	79,0	5,6	1,4
4,06	2,10	16,0	74,5	5,9	1,7
4,36	1,2	14,15	76,0	6,4	2,3
4,50	1,45	13,70	73,0	7,6	3,75
5,20	0,28	10,33	74,7	10,5	4,17
5,45	4,0	10,27	75,0	6,76	3,97
8,31	4,4	27,6	61,0	4,56	2,28
9,13	6,5	33,1	54,4	5,37	2,52

Din tabelă se observă că pînă la un conținut de 5,5% apă în topitura care se introduce la granulare, produsul este constituit în proporție de 73—81,6% particule de 1,5—2,5 mm diametru.

La umidități mai mari începe să crească fracțiunea particulelor de 2,5—3 mm în dauna celor de 2,5—3 mm. Celelalte intervale prezintă variații neînsemnate în funcție de concentrația soluției.

Creșterea concentrației topiturii îmbunătățește într-o măsură oarecare randamentul de granulare și rezistența mecanică a granulelor.

Prin operația de separare a granulelor de ulei prin centrifugare, se îndepărtează și o parte din apa conținută în produs, astfel încît umiditatea produsului nu depășește 3—4% apă chiar în cazul utilizării topiturilor cu 92% uree. Umiditatea granulelor obținute din topituri conținînd 98% uree, este de 1,56% H_2O.

Rezistența mecanică a granulelor după separarea uleiului prin centrifugare variază în funcție de umiditatea și de concentrația soluției introduse la granulare, avînd valoarea 520—550 g/granulă la diametrul 1,5—2,5 mm (fracțiune care constituie cantitatea cea mai mare a produsului) în cazul concentrației inițiale de 93—96,7% și 700 g/granulă la același diametru și 98% uree în topitura inițială.

Este de remarcat faptul că produsele granulate prin perlare în ulei mineral prezintă rezistență mecanică asemănătoare sau chiar mai mare decît la produsele din import, mai uscate, rezultate la granularea prin răcire cu aer în turnuri.

Conținutul de biuret nu variază în cursul operației de granulare prin această metodă, rămînînd practic egal cu concentrația sa în topitură. Rezultă că introducînd direct la granulare soluția obținută la faza de concentrare, se va putea obține un produs cu conținut de biuret cu atît mai mic, cu cît concentrația acestei soluții este mai mică, produs care din acest punct de vedere se pretează utilizărilor în scopuri tehnice.

Conținutul de ulei al granulelor este de 0,5—0,9% din care circa 85% este ulei aderent la suprafața particulelor, restul fiind inclus în granule. Prelungind timpul de centrifugare la 10 min, cantitatea de ulei remanent s-a redus cu 30—40%.

Utilizînd ca mediu de cristalizare lichide cu viscozitate mai mică, se poate micșora conținutul de ulei remanent al produsului centrifugat, celelalte caracteristici ale sale rămînînd neschimbate pentru aceleași condiții de lucru. Datele tabelei 3 ilustrează acest lucru pentru cazul topiturii cu 95% uree.

Tabela 3

INFLUENȚA CARACTERISTICILOR MEDIULUI DE GRANULARE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR PRODUSULUI GRANULAT

Specificații	Ulei mineral de transformator	Motorină	Petrol lampant
Mediul de granulare: densitate la 25°C, g/cm³	0,875	0,842	0,810
Viscozitate la 20°C, cP	23,07	8,34	1,70
Produsul granulat centrifugat:			
fracțiunea utilă	94,6	93,9	94,8
> 3 mm	2,7	0,8	1,0
< 1 mm	2,7	5,3	4,2
Umiditatea	3,58	3,65	3,80
Conținut în ulei	0,8—0,9	0,5—0,6	0,39—0,50
Rezistență mecanică g/granulă cu diametrul 1,5—2,5	500	470	480

Conținutul de umiditate al granulelor se poate reduce pînă la valoarea de 0,5%, cît este indicat în normele pentru produsul tehnic, prin uscare. În laborator s-a efectuat uscarea granulelor centrifugate în suspensie de aer cald (85°C), constatîndu-se că durata de uscare necesară pentru atingerea umidității finale propuse este de 40 min la produsele granulate în ulei mineral sau petrol lampant, provenite din topitură cu 95% uree.

Produsul granulat în motorină necesită 60 min de uscare în aceleași condiții pentru a ajunge la 0,5% umiditate. Uscarea granulelor are ca rezultat și scăderea conținutului de ulei remanent de la 0,8—0,64%, respectiv a conținutului de petrol de la 0,5 la 0,4%.

Ureea granulată prin răcire în mediu lichid se prezintă satisfăcător în privința comportării la depozitare. Creșterea de greutate datorită higroscopicității este prezentată în tabela 4.

Rezultatele obținute prin expunerea mostrelor la umiditatea relativă a aerului de 80% sînt asemănătoare la probele granulate în petrol și motorină, absorbția de apă fiind mai mică decît la ureea din import. Produsul granulat în ulei mineral pierde din greutate, ceea ce atestă uscarea sa parțială, ca urmare a modificării punctului higroscopic al ureei în prezența peliculei de ulei remanent. La umiditate relativă de 90%, corespunzătoare unor condiții severe de depozitare, s-au constatat creșteri de greutate la toate

Tabela 4

HIGROSCOPICITATEA GRANULELOR DE UREE OBȚINUTE PRIN RĂCIRE ÎN MEDIUL LICHID

Timp de expunere zile	Creștere de greutate, %							
	umiditate relativă, 80%				umiditate relativă, 90%			
	granule Elveția	granule în ulei mineral	granule în motorină	granule în petrol	granule Elveția	granule în ulei mineral	granule în mootorină	granule în petrol
1	0,49	—0,54	0,14	0,07	1,74	1,61	2,49	2,38
2	0,89	—0,98	0,36	0,13	2,52	3,25	4,78	4,72
3	1,23	—1,34	0,66	0,44	4,22	4,70	6,51	6,59
4	2,89	—1,67	2,11	1,75	12,89	12,42	11,66	11,95

probele, mai mici la acelea obținute în ulei. La conținutul de 10—12% H_2O, materialul începe să se înmoaie, apoi se dizolvă în apa absorbită. După șapte zile de expunere, creșterea de greutate este practic aceeași.

Capacitatea de aglomerare a fost verificată prin menținere sub sarcină (2 kg/cm²) echivalentă păstrării în saci stivuiți în depozit. Granulele obținute în ulei nu se aglomerează, iar cele obținute în petrol prezintă o ușoară aglomerabilitate, care dispare la lovire moderată.

Procedeul de granulare a ureei prin răcire în mediu lichid, este avantajos în comparație cu perlarea în aer sau solidificarea pe tambur de răcire, din următoarele motive:

— realizează o solidificare controlată în mediu cu proprietăți bune de transmitere a căldurii, ceea ce face posibilă obținerea de perle de formă regulată și dimensiuni dorite, individuale, la o înălțime de cădere foarte mică. La răcirea cu aer, pentru a preveni lipirea picăturilor în conglomerate de perle, este nevoie de turnuri de granulare foarte înalte;

— se evită formarea prafului;

— se obține un produs cu rezistență mecanică satisfăcătoare, proprietăți bune de depozitare și randamente bune de fabricație;

— utilizează ca mediu de granulare un produs accesibil, cu preț de cost avantajos;

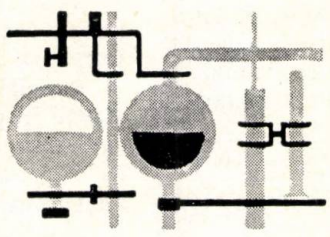
— se poate realiza într-o instalație simplă, care înlocuiește atît turnurile de solidificare, cît și instalațiile de răcire (tambur), cu dimensiuni reduse care nu necesită investiții costisitoare; aceasta presupunînd doar răcirea mediului de granulare la 40—45°C, ceea ce se realizează cu apă;

— este convenabil și pentru producții mici.

Produsul obținut prin procedeul descris, se pretează, în afara utilizărilor tehnice, în cazul unui conținut redus de biuret, în special la prepararea îngrășămintelor mixte prin metoda amestecării „în vrac", datorită uniformității dimensiunii particulelor, condiție esențială pentru această utilizare. Ca urmare procedeul descris poate fi luat în considerare la realizarea noilor instalații de uree din țara noastră.

Bibliografie

1. * * * Brevet olandez 85445, mai 1957.
2. * * * În: Chem. and Ind., febr. 1960, p. 171—173.
3. Zotov, A. T. Ureea. Goshimizdat, Moscova 1963.
4. Kaasenbroad, P. În: J. of Agr. and Food Chem. **11**, nr. 1, 1963, p. 39—42.
5. Hardesty, J. În: Comm. Fertilizer and Plant Food Industry, **109**, nr. 3, 1964, p. 30—35.
6. * * * În: Ind. Chim., le Phosphate, nr. 565, aug. 1964, p. 274.
7. Pratt, J. Ch., Noyes, S. Procedee chimice de obținere a îngrășămintelor cu azot. Edit. Noyes, New-York, 1965.
8. * * * În: Agr. Chem. nr. 11, 1966, p. 31.



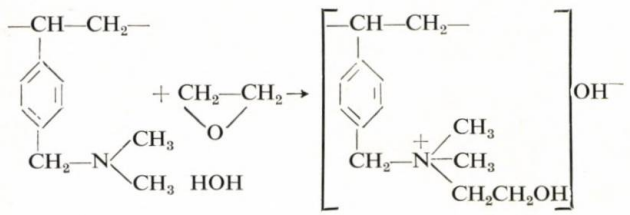
I. Petrariu, Cornelia Luca și M. Dima

CONTRIBUȚII LA SINTEZA SCHIMBĂTORILOR DE ANIONI

Anioniți puternic bazici de tip II pot fi obținuți pe două căi diferite:

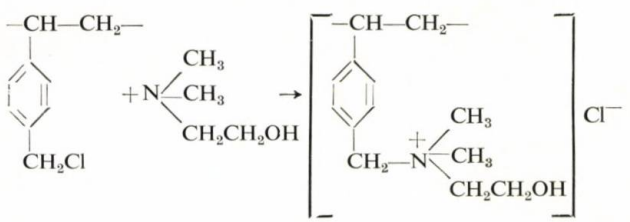
1. Prin acțiunea unor oxizi de alchil, — în special oxid de etilenă sau 1,2-respectiv 1,3-oxid de propilenă — asupra unor anioniți slab bazici, ce conțin grupe de amine terțiare. În acest caz, oxizii de alchil joacă rolul de agent de alchilare, transformînd grupele de amină terțiară ale anionitului în grupe cuaternare [1—4].

Ecuația chimică ar fi următoarea:



2. Prin aminarea scheletului de polistiren divinilbenzen clormetilat cu alcanoli terțiari sau cu alcandiolamine.

Această metodă a fost folosită încă din 1949 de către W. C. Bauman și R. Mc. Kellar [5—7]. Ecuația chimică ar fi următoarea:



Întrucît literatura referitoare la sinteza acestui tip de anionit este în cea mai mare parte patentată, autorii și-au propus să găsească condițiile optime de sinteză care să ducă la un anionit puternic bazic de tip II, clorură de poli [*p*-vinilbenzildimetil-β-hidroxietilamoniu], reticulat cu 8% divinilbenzen, notat prescurtat în text APB_1, ale cărui caracteristici fizico-chimice au fost comparate cu ale unui alt anionit puternic bazic, cu structura asemănătoare, și anume Amberlit IRA-410.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea copolimerului stirendivinilbenzen

Copolimerizarea stirenului cu 8% divinilbenzen a fost realizată în suspensie. Mediul de dispersie a fost o soluție de 60 g de bentonită în 2 250 ml de apă distilată, la care se adaugă, după 30 min de la începerea reacției, 25 ml de soluție 3% alcool polivinilic.

Faza dispersată este formată dintr-un amestec de 345 ml de stiren și 55 ml de divinilbenzen, la care se adaugă 1% peroxid de benzoil. Agitarea s-a făcut cu 250 rot./min, încălzindu-se 6 ore la 80°C și apoi o oră la 95°C. Perlele de copolimer au fost spălate cu apă fierbinte de mai multe ori, pentru îndepărtarea bentonitei și alcoolului polivinilic, iar spre sfîrșit spălate cu alcool etilic și uscate la etuvă la 80°C. S-a sortat o fracțiune cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 0,4 și 0,25 mm, în vederea reacțiilor de clormetilare și aminare.

Clormetilarea copolimerului

50 g de copolimer se supun umflării în 300 ml de monoclormetileter la temperatura camerei, timp de 24 de ore. Paralel se pregătește soluția de catalizator: 15 g de clorură de zinc, calcinată înainte de utilizare, se introduc în 300 ml de monoclormetileter, iar prin suspensia formată se barbotează acid clorhidric uscat pînă la solvirea completă a clorurii de zinc. A doua zi, ambele soluții sînt aduse într-un vas de reacție, prevăzut cu agitator și refrigerent cu reflux. Reacția este efectuată sub agitare la 57°C, timp de 7 ore, după care perlele de copolimer sînt trecute pe o pîlnie de filtrare și spălate de cîteva ori cu o soluție de dioxan și acid clorhidric 1:1 și apoi se lasă peste noapte într-o soluție de dioxan, acid clorhidric concentrat și apă 1:1:1. În final sînt spălate cu apă distilată pînă la dispariția ionului Cl^-. Copolimerul clormetilat conține 23,18% clor, ceea ce corespunde la o conversie molară de 99,78%.

Prepararea β-hidroxietildimetilaminei

β-hidroxietildimetilamina a fost preparată după o metodă dată de Hanhard și Ingold [8] întrucîtva modificată.

Într-un vas de 3 l se introduc 100 g de oxid de etilenă în prealabil răcit, la care se adaugă 365 ml de soluție apoasă de 33% dimetilamină concomitent cu 50 g de gheață sfărîmată. Vasul de reacție este răcit în exterior cu un amestec de gheață-sare. După reacție, amestecul se distilează, îndepărtîndu-se prima fracțiune de 100 ml, iar distilarea se continuă pînă la 133°C. Produsul distilat se tratează cu hidroxid de sodiu solid (care prin agitare se solvă în amestecul de reacție), pînă cînd se formează două straturi:

un strat apos interior, în care s-a solvit hidroxidul de sodiu, și un strat superior uleios, gălbui, ce conține amina terțiară. Stratul superior se spală, se diluează cu eter etilic anhidru și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După 24 de ore se distilează, culegîndu-se fracțiunea cu p.f. 130—135°C, care a fost uscată din nou timp de 24 de ore la 120°C pe sulfat de sodiu anhidru, într-un vas prevăzut cu refrigerent de reflux. Prin redistilare se culege fracțiunea cu p.f. 130—133°C.

Aminarea copolimerului clormetilat cu β-hidroxietildimetilamină

Polistirenul clormetilat a fost lăsat timp de 24 de ore în contact cu toluen, în vederea umflării, după care solventul a fost separat prin filtrare. Aminarea s-a făcut în soluție apoasă de dimetilaminoetanol 50%, la 70°C, timp de 8 ore, sub agitare, raportul molar dimetilaminoetanol: copolimer fiind 2:1. După reacție, perlele de anionit au fost aduse pe o pîlnie de filtrare, spălate cu o soluție de acid clorhidric 5% și apoi cu apă distilată pînă la reacție neutră. Copolimerul aminat astfel obținut conține 5,78% azot și 14,5% clor, ceea ce corespunde la un raport molar N/Cl de 1,009, adică conversia molară a grupelor clormetil s-a făcut în proporție de 100%.

Capacitatea de schimb totală a anionitului [9] este de 4,01 mech/g (în formă de Cl^-).

Materiale și metode

Stirenul ($n_D^{25} = 1{,}5439$) a fost purificat prin distilare sub presiune redusă.

Divinilbenzenul utilizat a fost un amestec conținînd 55% divinilbenzen și 35,4% etilvinilbenzen.

Extragerea inhibitorului *p-terț*-butilpirocatehină s-a făcut cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu.

Monoclormetileterul a fost preparat conform indicațiilor din literatură [10]. S-a utilizat fracțiunea cu p.f. 58—60°C, $n_D^{25} = 1{,}3949$, $d_4^{25} = 1{,}062$.

Capacitatea de umflare a fost stabilită ca fiind diferența procentuală între volumul de rășină după și înainte de tratare cu apă timp de 24 de ore.

Stabilitatea anionitului față de acizi și baze s-a determinat prin încălzirea la reflux, pe baie de apă, la fierbere timp de 30 min, a anionitului în contact cu acidul azotic sau hidroxid de sodiu 5*n*, urmată apoi de trecerea lui în formă de clor. S-a determinat după spălare capacitatea de schimb prin metoda dinamică [*CSD*]. Cunoscînd capacitatea totală de schimb înainte (CSD_i) și după degradare (CSD_d), se poate determina stabilitatea chimică X a anionitului (în %) după formula:

$$X = \frac{CSD_d \cdot 100}{CSD_i}$$

Analiza spectrală în IR a fost efectuată cu spectrofotometrul UNICAM SP-200. Prepararea probelor pentru analiză s-a făcut prin pastilare cu bromură de potasiu.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată în atmosferă de azot, cu o viteză de încălzire de 9,5°C/min.

Caracteristici fizico-chimice

Pentru caracterizarea anionitului puternic bazic sintetizat APB_1 s-au făcut unele determinări fizico-chimice, iar valorile respective au fost comparate cu ale unui anionit puternic bazic de proveniență

Tabela 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ANIONITULUI PUTERNIC BAZIC APB_1 ȘI ALE AMBERLITULUI IRA-410

Indici de caracterizare	APB_1		Amberlit IRA-410	
	Unitate de măsură		Unitate de măsură	
	denumirea	valoarea	denumirea	valoarea
Grupa activă	—	$-N(CH_3)(CH_3)(CH_2CH_2OH)$	—	$-N(CH_3)(CH_3)(CH_2CH_2OH)$
Suport*	—	—	—	—
Forma ionică de experimentare	—	Cl	—	Cl
Culoarea	—	galben	—	galben
Granulația folosită	mm	0,3—0,4	mm	0,3—0,4
Greutatea volumetrică	kg/m³	702	kg/m³	705
Umiditatea (în momentul analizei), în %	—	10	—	16,9
Capacitatea totală de schimb	mech/g	4,01	mech/g	3,30**
Capacitatea totală de schimb a anionitului după degradarea față de baze (NaOH 5n)	mech/g	3,30	mech/g	3,04
Capacitatea totală de schimb a anionitului după degradare față de acizi (HNO_3 5n)	mech/g	2,95	mech/g	2,70
Stabilitatea chimică față de baze (NaOH 5n)	—	82,29	—	95
Stabilitatea chimică față de acizi (HNO_3 5n)	—	73,56	—	84,37
Azotul determinat prin analiză elementară	g%	5,78	—	—
Azotul determinat prin capacitatea de schimb dinamică	g%	5,62	g%	4,62
Domeniul de *p*H	—	0—12	—	0—12
Capacitatea de umflare, în %	—	148	—	144

* Stiren + divinilbenzen 8% pentru ambii schimbători de anioni.
** Valoarea din literatură 3,5—3,9 mech/g.

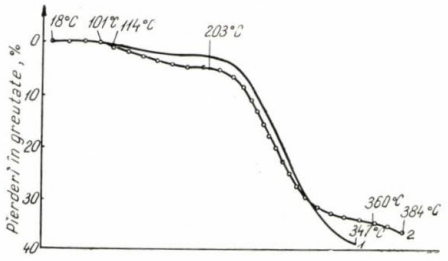


Fig. 1. Curba termogravimetrică a anionitului APB_1 *(1)* și a Amberlitului IRA-410 *(2)*.

străină, cu structură similară, și anume Amberlit IRA-410. Din datele prezentate în tabela 1 reiese că indicii de caracterizare ai acestui anionit preparat de autori au valori apropiate de acelea ale Amberlitului IRA-410.

Din analiza curbelor termogravimetrice ale anionitului APB_1 și a Amberlitului IRA-410 se constată că anionitul APB_1 nu manifestă nici o pierdere în greutate pînă la 114°C, față de valoarea 101°C corespunzătoare Amberlitului IRA-410. La 203°C, anionitul APB_1 pierde 2,35%, Amberlitul IRA-410 pierde 4,81%. O ușoară deosebire în favoarea Amberlitului IRA-410 se constată către sfîrșitul intervalului de descompunere, unde la 360°C, Amberlitul pierde 34,9%, în timp ce APB_1 pierde, la 347°C, 37,54%.

Această comportare la descompunerea termică este confirmată și din confruntarea spectrelor IR ale anionitului APB_1 (înainte și după), tratamentul termic fiind pînă .la 347°C. Din analiza acestor spectre se poate trage concluzia că are loc o scindare a legăturii CH_2-N, ca urmare a dispariției benzii slabe de la 2 100 cm^{-1} din spectrul copolimerului inițial APB_1 nedegradat, care se atribuie structurii polare a azotului cuaternar. Concomitent are loc o micșorare a vibrației în jur de 3 400 cm^{-1}, datorită scindării aminei terțiare ce conține gruparea OH, și apariția unei benzi largi în jur de 1 680 cm^{-1}, care se atribuie unor produse de oxidare parțială. Spectre similare în IR s-au obținut și în cazul Amberlitului IRA-410.

Concluzii

Din analiza rezultatelor obținute se pot trage următoarele concluzii:

— S-au stabilit condițiile optime de sinteză a unui anionit puternic bazic de tip II, cu o capacitate de schimb de 4,01 mech/g, valoare foarte apropiată de cea teoretică (4,13 mech/g).

— S-au determinat caracteristicile fizico-chimice ale acestui anionit în comparație cu ale Amberlitului IRA-410, cu structură similară.

— Capacitatea de schimb a anionitului APB_1 este superioară Amberlitului IRA-410, însă stabilitatea chimică față de baze și acizi este întrucîtva mai mică.

— Caracteristicile fizico-chimice ale acestui schimbător de anioni (capacitate de schimb ridicată, rezistență chimică față de acizi și baze) indică posibilitatea lui de a fi utilizat în diferite domenii ale industriei chimice din țara noastră unde în prezent se folosesc schimbători de ioni de import.

Bibliografie

1. J. Ch. H. HWA, S.U.A. Patent 2689832, 1954.
2. J. Ch. H. HWA, D.B. Patent 1032534, 1958.
3. J. Ch. H. HWA, S.U.A. Patent 2689833, 1954.
4. J. Ch. H. HWA, British Patent 721979, 1955.
5. Bauman, W. C. și Kellar, R. Mc. Fr. Patent 1023301, 1953.
6. Bauman, W. C. și Kellar, R. Mc., S.U.A. Patent 2614099, 1952.
7. Bauman, W. C. și Kellar, R. Mc. British Patent 679850, 1952.
8. Hanhart, W. și Ingold, C. K. În: J. Chem. Soc., 1927, p. 1 013.
9. Stamberg, J și Radl, V. Ionexy. Publisched by Statni nakladatelstvi technické literatury Prague, 1962, p. 159.
10. Pepper, K. W. și Paisley, H. M. În: J. Chem. Soc., 1953, p. 4 097.

I. Vodnar

OBȚINEREA CARBINOLILOR PRIN DESCOMPUNEREA BAZICĂ A HIDROPEROXIZILOR DE ALCHILBENZENI ȘI ALCHILNAFTALINE. I

Obținerea dimetilfenilcarbinolului prin descompunerea hidroperoxidului de cumen pe anionitul indigen Vionit AT-1

Hidroperoxidul de cumen are un caracter slab acid, hidrogenul grupării hidroperoxidice (—OOH) poate fi înlocuit cu metale, cu formarea sărurilor respective. Hidroperoxidul poate fi regenerat din aceste săruri chiar sub acțiunea CO_2, deoarece caracterul acid al lui este foarte slab [1] ($pK_a = 12{,}6$). Din același motiv aceste săruri se hidrolizează ușor.

Hidroperoxidul de cumen reacționează în mediu anhidru cu NaOH, dînd naștere la o asociație moleculară formată din sarea de sodiu a hidroperoxidului și din hidroperoxidul liber [2], avînd următoarea formulă:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OONa \cdot C_6H_5C(CH_3)_2OOH.$$

În soluții de NaOH cu concentrații mai mari decît 20%, hidroperoxidul de cumen formează o sare de sodiu care cristalizează cu 6 molecule de apă [3]:

$$C_6H_5C(CH_3)_2OONa \cdot 6H_2O.$$

Această sare prin încălzire peste 85°C se descompune, rezultînd mai ales dimetilfenilcarbinol (iar în cantități mai mici acetofenonă, acid benzoic și acid formic):

$$C_6H_5C(CH_3)_2OONa \cdot 6H_2O \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH + \frac{1}{2}O_2 + NaOH + 5H_2O.$$

Această reacție stă la baza procedeelor elaborate pentru descompunerea prin cataliză bazică a hidroperoxidului de cumen în vederea obținerii dimetilfenilcarbinolului, care este materie primă la fabricarea α-metilstirenului [4].

Deoarece descompunerea bazică a hidroperoxidului de cumen prezintă serioase dificultăți datorită obținerii în cantități mari a apelor alcaline reziduale etc., s-a căutat o metodă mai economicoasă și mai ușor de realizat.

În această lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute la descompunerea hidroperoxidului de cumen în prezența anionitului indigen Vionit AT-1. O astfel de metodă nu este indicată de literatura de specialitate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda de lucru

În studiul întreprins s-a urmărit descompunerea hidroperoxidului de cumen în soluție cumenică, pe anionitul indigen puternic bazic Vionit AT-1, în condiții statice de lucru. S-a urmărit efectul următorilor parametri: temperatura, concentrația hidroperoxidului de cumen, cantitatea de catalizator folosită, și s-au înregistrat curbele cinetice la trei valori de temperatură.

Experiențele s-au făcut într-un balon prevăzut cu un refrigerent ascendent și cu un orificiu pentru luarea probelor. În decursul descompunerii, temperatura s-a menținut la o valoare constantă cu ajutorul unui ultratermostat de tip Wobser U_8. Agitarea amestecului de reacție eterogen s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic de turație mare.

Anionitul indigen folosit drept catalizator este un copolimer pe bază de stiren și divinilbenzen, conținînd grupări active de $—N(CH_3)_3^+$. Granulația catalizatorului este cuprinsă între 0,3 și 0,8 mm. Anionitul, după ce a fost adus în forma —OH, s-a spălat cu apă distilată pînă la lipsă de alcalii, iar apoi s-a spălat de 5—6 ori cu acetonă și, în sfîrșit, s-a uscat la un bec infraroșu prin continuă agitare. Greutatea netă a anionitului după uscare este 0,78 g/ml.

Variația concentrației hidroperoxidului s-a urmărit prin dozarea hidroperoxidului pe cale iodometrică [5]. Dimetilfenilcarbinolul și acetofenona s-au identificat prin cromatografia de gaze, iar dozarea lor s-a făcut prin metodele chimice cunoscute [6].

Rezultatele experimentale

Influența parametrilor asupra procesului de descompunere a hidroperoxidului de cumen prin cataliză bazică s-a urmărit în mai multe serii de experiențe. Catalizatorul s-a folosit în cantitate de 4 g; hidroperoxidul de cumen s-a folosit sub formă de soluție cumenică cu concentrația cuprinsă între 0,837 și 1,537 moli/l.

În figura 1 se prezintă curbele cinetice ale reacției la diferite valori de temperatură.

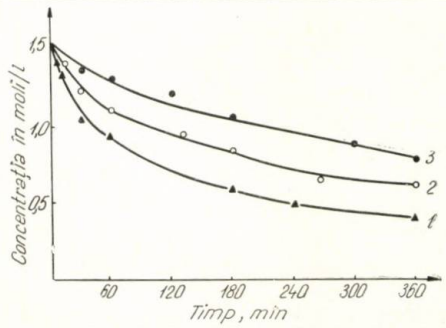


Fig. 1. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la diferite temperaturi: *1* — 97,17°C; *2* — 90°C; *3* — 80°C.

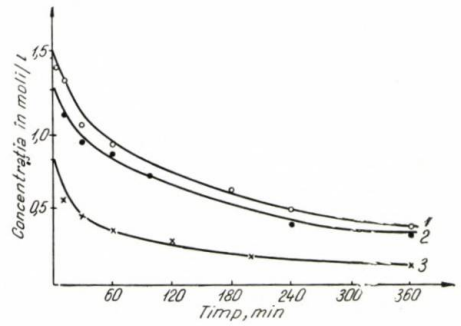


Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la temperatura de 97,17°C, aplicîndu-se diferite concentrații inițiale:
1 — 1,537 moli/l; *2* — 1,307 moli/l; *3* — 0,837 moli/l.

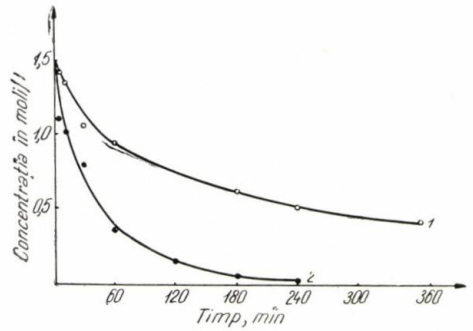


Fig. 3. Variația concentrației hidroperoxidului de cumen în funcție de timp, la temperatura de 97,17°C, folosindu-se diferite cantități de catalizator:
1 — 4 g cat.; *2* — 8 g cat.

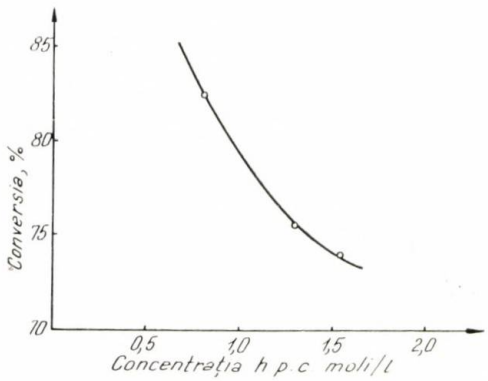


Fig. 4. Variația conversiei hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol în funcție de concentrația soluției în hidroperoxid de cumen, la temperatura de 97,17°C.

Curbele din figura 1 arată că procesul de descompunere decurge cu o viteză mai mare în prima etapă a experiențelor, iar în domeniul concentrațiilor mai mici decît 1 mol/l viteza scade foarte mult. De exemplu, în experiența efectuată la 97,17°C, viteza inițială de descompunere este egală cu $2{,}56 \cdot 10^{-2}$ moli$\cdot l^{-1}$ min^{-1}, iar după ce concentrația hidroperoxidului scade la circa 0,5 moli/l, viteza de descompunere scade la valoarea $1{,}81 \cdot 10^{-3}$ mol$\cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$.

Dependența existentă între viteza de descompunere a hidroperoxidului de cumen și concentrația inițială a soluției de hidroperoxid reise din alura curbelor prezentate în figura 2. În această serie de experiențe s-a lucrat cu 4 g de catalizator și 25 ml de soluție care conținea 1,537, 1,307 și 0,837 moli/l de hidroperoxid de cumen, la temperatura de 97,17°C.

Se poate constata că descompunerea la început decurge rapid, dar după ce concentrația hidroperoxidului scade sub 0,6 moli/l, viteza de descompunere scade în așa măsură, încît se poate presupune că se produce și o parțială dezactivare a catalizatorului.

În vederea studierii efectului pe care îl are cantitatea de catalizator asupra procesului de descompunere a hidroperoxidului de cumen, s-au făcut experiențe cu 4 și 8 g de catalizator și s-a lucrat cu 25 ml de soluție cumenică de hidroperoxid de cumen cu concentrația 1,537 moli/l, temperatura fiind 97,17°C (fig. 3).

Din curbele redate în figura 3 reiese că, prin folosirea a 8 g de catalizator în loc de 4 g, viteza de reacție crește mult; după două ore de descompunere cantitatea de hidroperoxid rămasă nedescompusă este de 6 ori mai mică. În același timp s-a putut constata că oxigenul care se formează în urma descompunerii produce oxidarea unor cantități noi de cumen, prin formarea unui plus de hidroperoxid de cumen. Din acest motiv măsurătorile cinetice au trebuit să fie făcute lucrînd cu straturi subțiri de soluție de hidroperoxid. Această constatare are o importanță deosebit de mare în privința construirii instalației de descompunere, fie în condiții de laborator, fie în industrie.

În continuare s-a urmărit dependența dintre conversia hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol și concentrația hidroperoxidului de cumen. S-a lucrat la 97,17°C, folosindu-se 4 g de anionit și 25 ml de soluție cumenică de hidroperoxid de cumen. Experiențele au fost continuate pînă la descompunerea totală a hidroperoxidului. Pe baza rezultatelor obținute au fost construite curbele din figura 4, de unde reiese că, lucrînd la aceeași temperatură, conversia hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol este cu atît mai mare, cu cît concentrația de hidroperoxid este mai mică.

În ultima serie de experiențe s-a urmărit conversia hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol în funcție de temperatură. S-a lucrat cu 4 g de catalizator și cu o soluție cumenică de hidroperoxid de cumen cu concentrația 1,537 moli/l.

Din curbele redate în figura 5 reiese că conversia hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol scade o dată cu scăderea temperaturii de descompunere, dacă se folosesc șarje de hidroperoxid de aceeași concentrație. Prin urmare, în vederea obținerii

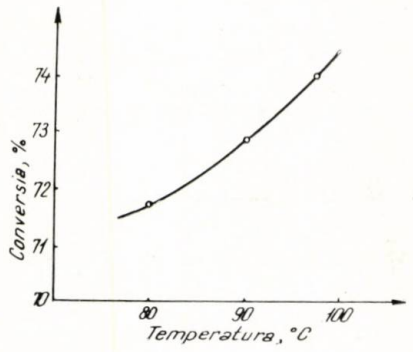


Fig. 5. Variația conversiei hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol în funcție de temperatură.

unor conversii mari de hidroperoxid de cumen la dimetilfenilcarbinol, trebuie să se lucreze la temperaturi cît se poate de ridicate și cu concentrații de hidroperoxid relativ mici.

Prin experiențe speciale s-a constatat că, în condițiile de lucru aplicate, descompunerea termică a hidroperoxidului de cumen nu are loc.

Concluzii

În urma experiențelor efectuate în scopul studierii descompunerii prin cataliză bazică a hidroperoxidului de cumen pe anioniți în forma —OH, se pot face următoarele constatări:

— în condiții de lucru determinate, descompunerea la început are loc cu o viteză destul de mare, dar după ce concentrația hidroperoxidului scade la valori sub 0,6 moli/l, descompunerea se continuă cu o viteză foarte mică (circa $1{,}81 \cdot 10^{-3}$ mol $\cdot$ $l^{-1} \cdot min^{-1}$);

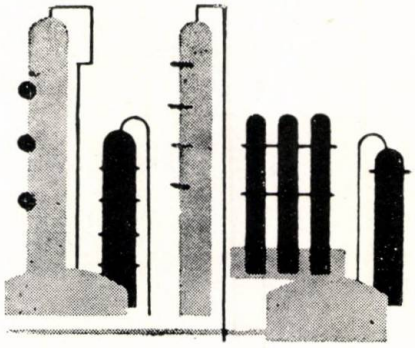
— viteza de descompunere crește o dată cu creșterea temperaturii și a cantității de catalizator folosite;

— conversia hidroperoxidului de cumen la dimetilfenilcarbinol crește o dată cu creșterea temperaturii și cu scăderea concentrației soluției cumenice de hidroperoxid de cumen;

— descompunerea hidroperoxidului trebuie să se facă în straturi cît se poate de subțiri de lichid, pentru a se preveni oxidarea cumenului folosit drept solvent de către oxigenul care se formează în urma descompunerii hidroperoxidului de cumen.

Bibliografie

1. Kharash, M., Fono, A. și Nudenberg, W. În: J. Org Chem. **16,** 1951, p. 113.
2. Nemțov, M. S. În: Khim. Nauka i Prom., **2,** 1957, p. 306.
3. Kruzsalov, B. D. și Golovanenke, B. I. Sovmestnoe polucenia fenola i ațetona. Moskva, Gosudarstvennoe naucinotehniceskoe izdatelstvo himiceskoi literaturî, 1963, p. 69.
4. Sergeev, P. G., Udris, Iu., și Kruzsalov, B. D., Avt. svid. S.S.S.R., 106907, 28/1—1947 g. În: Biul. izobr., **6,** 1957.
5. Raley, H., Rust, F. și Vaughan, W. În: J. Amer. Chem. Soc., **70,** 1948, p. 1 336.
6. Bauer, K. Analiz organiceskih soedinenij (traducere din l. germană) Moskva, Izdatelstvo inostrannoi literaturî, 1953, p. 208.



C. Popescu, și Gh. Mircea,

Studiul tratării și captării gazelor cu conținut de fluor de la electroliza aluminei și folosirea lor la fabricarea criolitei

Referitor la electroliza aluminiului s-au emis mai multe ipoteze, însă toate sînt de acord că în timpul procesului de electroliză alumina este unul dintre componenții care se descompune.

Deci, teoretic, în cursul procesului de electroliză nu există un consum al sărurilor de fluor.

În practică consumul de produse fluorurate exprimate în fluor variază între 20—50 kg de fluor pe tona de aluminiu. Cauzele mai principale care explică acest consum sînt următoarele:

1. Descompunerea sărurilor de fluor datorită temperaturii de lucru și datorită umidității materialelor introduse în cuve.

2. Impregnarea catozilor brascajului și căptușelii refractare în primele luni de mers al cuvei.

Distilarea produselor fluorurate începe la aproximativ 400°C și devine rapidă la 1 000°C.

Pe lîngă pierderile prin distilare, umiditatea descompune electrolitul topit conform următoarelor reacții:

$$2Na_3AlF_6 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6NaF + 6HF$$
$$Na_3AlF_6 + 2H_2O = NaAlO_2 + 2NaF + 4HF$$
$$2AlF_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HF$$

Pe lîngă pierderile sub formă de acid fluorhidric în timpul efectelor anodice se formează tetrafluorură de carbon, gaz inert, în proporție de 20% după datele proiectului Pechiney și de circa 37% după datele din literatura de specialitate sovietică.

În mod curent se formează și SO_2 rezultat prin arderea sulfului din cocs, iar în mod excepțional H_2S și CS_2.

Prin acțiunea CO asupra fierului se formează Fe (CO)5 care se descompune la 180°C și la lumină. Formarea sa explică prezența Fe_2O_3 în praful recoltat la acoperiș.

Prin manipularea Al_2O_3, a sărurilor de fluor, prin măturarea halelor, precum și datorită gazelor din cuvă și aerului insuflat au loc antrenări mecanice de pulberi ce se găsesc în atmosfera halelor de electroliză.

Aceste pulberi pot fi formate din:

— Al_2O_3 calcinată antrenată de curenții de aer;

— Al_2O_3 $n(H_2O)$ provenită din hidroliza produselor fluorurate;

— Na_3AlF_6 și AlF_3 antrenate de gaze;

— Fe_2O_3 din descompunerea $Fe(CO)_5$;

— C din descompunerea CO sau antrenării de particule fine de spumă;

— SiO_2 din descompunerea SiF_4.

Pentru realizarea unui mediu real de muncă, avînd în vedere nocivitatea acidului fluorhidric se insuflă organizat aer proaspăt în hală, gazele diluate și răcite fiind aspirate la partea superioară și spălate în vederea reținerii acidului flurorhidric și pulberilor antrenate.

Fluxul tehnologic de recuperare HF și a pulberilor este pe scurt următorul:

Gazele sînt aspirate la partea superioară a halei în scrubăre unde sînt spălate cu o soluție de Na_2CO_3, acidul fluorhidric trecînd în fluorura de sodiu.

Soluțiile se aduc prin cădere liberă într-un rezervor de unde trec în două reactoare în care se introduce continuu soluție de aluminat de sodiu cu ajutorul căreia precipită criolita. O parte din apele de spălare cad prin preaplin în vasul de distribuție și amestecîndu-se cu soluția care vine din decantor se recirculă. În acest vas de distribuție se completează permanent cantitatea necesară de Na_2CO_3.

Suspensia de criolită din reactoare se scurge în decantor.

Soluția decantată se recirculă la spălare. Șlamul de criolită și suspensii se adună la baza decantorului și prin cădere liberă alimentează un rezervor cu agitator de unde șlamul este pompat la filtru rotativ. Turta de criolită umedă cade printr-un jghiab vertical și cu ajutorul unui șnec alimentează uscătorul rotativ. Uscarea se face în contracurent cu gazele de ardere. Criolita uscată și fierbinte intră într-un răcitor cu tambur răcit la exterior cu apă. Din acesta materialul răcit alimentează prin cădere liberă un elevator care îl transportă în buncăre siloz.

Reactivii folosiți sînt: NaOH, Na_2CO_3 și Al_2O_3 n H_2O.

Pentru controlul fabricației se execută în laboratorul instalației următoarele analize: NaF, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $NaAlO_2$, determinări de material solid și Na_2SO_4.

Reacții chimice la defluorurare

Gazele degajate împreună cu pulberile sînt captate cu ajutorul a 36 de ventilatoare pe hală și trimise în scrubăre unde are loc spălarea lor cu o soluție de Na_2CO_3.

Reacțiile de spălare sînt următoarele:

$$HF + Na_2CO_3 = NaF + NaHCO_3 \quad (1)$$
$$SO_3 + H_2O + 2\ Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + 2\ NaHCO_3 \quad (2)$$

Constantele de disociere ale H_2CO_3 sînt:

$$K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}.$$

Conform acestor constante se poate calcula *p*H pînă la care poate avea loc reacția (1).

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9}$$
$$p\text{H} = 9 \cdot \log.\ 4{,}62 = 8{,}34.$$

Deci la acest *p*H tot Na_2CO_3 a trecut în $NaHCO_3$.

Scăderea *p*H în barca scrubărului sub 8,34 indică începutul reacției de descompunere a $NaHCO_3$ conform reacției:

$$HF + NaHCO_3 = NaF + CO_2 + H_2O \qquad (3)$$

Descompunerea totală a $NaHCO_3$ are loc la un *p*H = 3,87 calculat din constantele de disociere ale H_2CO_3.

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 1{,}36 \cdot 10^{-4}$$
$$p\text{H} = 4 \log 1{,}36 = 3{,}87.$$

Pentru calcul s-a presupus că spre sfîrșitul reacției concentrația în H_2CO_3 este de 4.10^{-2} m.

Deci în practică atunci cînd *p*H-ul soluției din barcă scade sub 8 începe descompunerea $NaHCO_3$ și în consecință trebuie mărită alimentarea cu Na_2CO_3.

Pentru verificarea reacției (3) s-a oprit alimentarea unui scrubăr ca soluție proaspătă, spălarea gazelor făcîndu-se numai cu soluție din barcă. Analiza probelor recoltate este următoarea:

	Na_2CO_3	$NaCO_3$	*p*H
Inițial	1,34	1,78	9
la 30 min	0,50	2,96	8,5
la 1 h	0,17	3,18	8—8,5
la 1 h 30 min	0,09	3,31	7,5—8
la 2 h	—	2,40	7
la 2 h 30 min	—	2,04	6,5—7
la 3 h	—	1,50	6,5

Se observă că sub *p*H = 7,5—8 începe descompunerea $NaHCO_3$, iar la *p*H = 6,5 aproximativ 50% din $NaHCO_3$ s-a descompus.

În condiții normale de *p*H, $NaHCO_3$ se poate descompune după reacția:

$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (4)$$

Această reacție este accelerată de creșterea temperaturii gazelor. O descompunere mai mare de 38% a $NaHCO_3$ format în urma reacțiilor (1) și (2) face imposibilă precipitarea criolitei.

În scrubăr au loc de asemenea următoarele reacții atunci cînd apa industrială conține Ca^{2+} și Mg^{2+}.

$$2NaF + CaSO_4 = Na_2SO_4 + CaF_2 \qquad (5)$$
$$2Na\ F + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgF_2. \qquad (6)$$

După spălare, soluțiile îmbogățite în NaF sînt aduse prin căderea liberă într-un vas colector de unde trec în două reactoare avînd loc precipitarea criolitei în urma reacției cu $NaAlO_2$.

Reacțiile sînt următoarele:

$$Al_2O_3 \cdot 1{,}7Na_2O + 9{,}4NaF + 9{,}4NaHCO_3 = 2(AlF_3 \cdot 1{,}7\ NaF) + 9{,}4\ Na_2CO_3 + 4{,}7\ Na_2CO_3 + 4{,}7H_2O \qquad (7)$$

$$Al_2O_3 \cdot 1{,}7\ Na_2O + 11\ NaF + 9{,}4\ NaHCO_3 = 2(AlF_3 \cdot 2{,}5NaF) + 9{,}4\ Na_2CO_3 + 4{,}7\ H_2O \qquad (8)$$

Conform acestor reacții $NaHCO_3$ format în urma reacțiilor (1) și (2) se retransformă în Na_2CO_3.

Atunci cînd se lucrează cu un exces de aluminat acesta hidrolizează conform reacției:

$$Al_2O_3 \cdot 1{,}7\ Na_2O = 2Al(OH)_3 + 3{,}4NaOH \qquad (9)$$

Al(OH) reacționează cu NaF conform reacției:

$$2Al(OH)3 + 6NaF \rightleftarrows 2Na_3AlF_6 + 6NaOH \qquad (10)$$

Hidroxidul de sodiu format în urma reacțiilor (9) și (10) reacționează în scrubăr cu CO_2 din gaze formînd Na_2CO_3.

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (11)$$

Legarea NaOH liber sub formă de Na_2CO_3 deplasează reacția (10) spre dreapta favorizînd precipitarea criolitei.

Reacția (11) poate avea loc și atunci cînd se lucrează cu un aluminat cu raport molecular mai mare de 1,7 care conține un exces de NaOH.

Deoarece NaOH poate reacționa și cu $NaHCO_3$ este bine ca în soluția de spălare să nu existe NaOH liber, deoarece distrugerea $NaHCO_3$, face imposibilă precipitarea criolitei.

Reacția NaOH cu $NaHCO_3$ este:

$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (12)$$

Calcularea consumurilor de Na_2CO_3, Al_2O_3 și NaOH

Cu ajutorul reacțiilor (1), (2), (4), (7) și (8) se pot calcula consumurile de Na_2CO_3, Al_2O_3 și NaOH.

Calculele vor avea la bază date stoechiometrice și anume:

5,4 mgHF/m³ sau 0,33 g NaF/l

2,25 mg SO_3/m³ sau 0,115 g Na_2SO_4/l.

9 300 000 m³/h debitul a 60 scrubere.

320 000 l/h debitul de spălare (2 pompe klein).

Consumurile vor fi calculate inițial pentru un litru de soluții.

La captare

Necesar de Na_2CO_3 la un conținut de 5,4 mg HF/m³ și 2,2 mgSO_3/m³.

$$\underset{20}{HF} + \underset{106}{Na_2CO_3} = \underset{42}{NaF} + \underset{84}{NaHCO_3} \quad \text{(gr. moleculare)}$$

Prin captarea HF se formează pe litru de soluție 0,33 g NaF pentru care este necesar 0,84 g Na_2Co_3.

În același timp pentru formarea a 0,33 g NaF rezultă: 0,66 g $NaHCO_3$.

$$\underset{98}{SO_3 \cdot H_2O} + \underset{212}{2Na_2CO_3} = \underset{142}{Na_2SO_4} + 2\ \underset{168}{NaHCO_3}$$

Prin captarea SO_3 se formează pe litru 0,116 g Na_2SO_4 pentru care este necesar 0,174 g Na_2CO_3.

În același timp rezultă: 0,137 g $NaHCO_3$.

Însumînd necesarul de Na_2CO_3 pe litru de soluție conform celor două reacții se obține: 1,114 g Na_2CO_3.

În același timp rezultă: 0,797 g $NaHCO_3$.

La precipitarea conform reacției (8) rezultă:

$$\underset{207{,}4}{Al_2O_3 \cdot 1{,}7Na_2O} + \underset{462}{11NaF} + \underset{790}{9{,}4NaHCO_3} = \underset{378}{2(AlF_3 \cdot 2{,}5NaF)} + \underset{996{,}4}{9{,}4\ Na_2CO_3} + 4{,}7\ H_2O$$

Pentru precipitarea a 0,33 g NaF se consumă: 0,56 g $NaHCO_3$ și se formează 0,71 g Na_2CO_3.

Deci, în urma reacției de precipitare, rezultă 0,71 g Na_2CO_3 în loc de necesarul de 1,014 g Na_2CO_3 și rămîne un exces de 0,23 g $NaHCO_3$, care se poate transforma în Na_2CO_3.

Dacă tot acest $NaHCO_3$ s-ar transforma în Na_2CO_3 ar rezulta 0,28 g Na_2CO_3/l.

Această transformare totală are loc numai atunci cînd se lucrează cu exces de aluminat sau cu un aluminat cu raport molecular mai mare de 1,7.

În acest caz are loc reacția:

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

În mers normal reacția este:

$$2\ NaHCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

deci, din 0,28 g $NaHCO_3$ rezultă 0,14 g Na_2CO_3.

În soluție există 0,71g Na_2CO_3 rezultat și în urma reacției de precipitare (8) plus 0,14 g Na_2CO_3 din transformarea excesului de $NaHCO_3$, deci 0,85 g Na_2CO_3/l față de 1,01g Na_2CO_3/l necesar la spălare.

Rezultă că mai trebuie adăugat 0,164 g Na_2CO_3/l.

La un debit orar de 320 000 l necesarul este de 52,48 kg Na_2CO_3/h sau 524 l soluție cu 100g Na_2CO_3/h.

Pe lună rezultă un consum de 37,7 t Na_2CO_3.

Dacă nu ar avea loc acest proces de refacere a Na_2CO_3 în urma precipitării criolitei și a descompunerii $NaHCO_3$ ar rezulta pentru spălarea gazelor un consum de: 233,6 t Na_2CO_3/lună.

Din reacția (8) se poate calcula consumul de $Al_2O_3nH_2O$ și NaOH necesari la prepararea $NaAlO_2$.

Conform acestei reacții se obține:

$Al_2O_3 \cdot 1{,}7\ Na_2O$ se formează $2(AlF_3 \cdot 2{,}5\ NaF)$
102 $1{,}7 \cdot 62$ 378(209 F)

La o captare de 5,4 mgHF/m³ trebuie precipitat pe lună 34,5 t F.

Necesarul de $Al_2O_3 \cdot n\ H_2O$ pe lună este: 16,8tAl_2O_3 sau 26 t $Al_2O_3.nH_2O$ cu 65%Al_2O_3.

Necesarul de NaOH pe lună este: 22,6 t NaOH.

Circa 29 m³ leșie cu 770 kg NaOH/m³ sau 37 m³ leșie cu 610 kg NaOH/m³.

Leșia utilizată în mod curent de autori este de 610 kg NaOH/m³ avînd o concentrație medie de 42%.

Încercări de laborator

Pentru o mai bună interpretare a fenomenelor care au loc la spălare și captare, s-au executat în laborator o serie de încercări. Pentru urmărirea reacției de captare s-au preparat soluții de 3 g/l Na_2CO_3 în care s-a barbotat HF gazos. S-a urmărit variația *p*H, iar la anumite valori ale *p*H s-au făcut determinări de Na_2CO_3, $NaHCO_3$ și NaF.

În timpul barbotării au loc reacțiile (1) și (3):

$$Na_2CO_3 + HF = NaHCO_3 + NaF \qquad (1)$$

$$NaHCO_3 + HF = CO_3 + H_2O + NaF. \qquad (3)$$

Reacția (1) are loc pînă la *p*H = 8,34 cînd începe reacția (3) care are loc pînă la *p*H = 3,87. La acest *p*H tot $NaHCO_3$ se descompune. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

*p*H	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF
11	2,96	—	—
10	2,40	0,41	0,25
9,5	1,10	1,43	0,70
8,5	0,44	1,93	1,05
7,5	0,20	2,26	1,09
7	0,11	2,05	1,18
6,5	0,08	1,93	1,22
6	—	1,76	1,47
5	—	0,48	2,10
4	—	—	2,77
3	—	—	3,27
2	—	—	7,20

Aceste rezultate arată următoarele:

— la un *p*H mai mic de 7,5 începe descompunerea $NaHCO_3$;

— la un *p*H = 6 are loc o descompunere de aproximativ 22% a $NaHCO_3$;

— între *p*H 5—4 are loc descompunerea totală a $NaHCO_3$;

— captarea HF continuă și sub acest *p*H. Pentru determinarea HF captată a fost neutralizat cu NaOH și apoi dozat cu NaF;

— în documentația Pechimey se precizează că „raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$ în apele de spălare poate fi adus pînă la 10% fără o descompunere însemnată a $NaHCO_3$". Acest raport ar corespunde în cazul determinărilor efectuate de autori la un *p*H = 7,5 (2,26/0,20).

În cazul cînd acest raport $NaHCO_3/Na_2CO_3$ este mai mare de 10 începe descompunerea $NaHCO_3$.

Conform încercărilor făcute pe scrubăre pentru verificarea reacției (3) la *p*H = 6,5 se descompune aproximativ 50% din $NaHCO_3$ față de valoarea de 25% găsită în laborator. Această diferență poate fi cauzată de reacția:

$$2\ NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

care este mai intensă la scrubăre fiind deplasată spre dreapta datorită: consumării de Na_2CO_3 format, temperaturii mai ridicate a gazelor de spălare, dispersiei fine a soluției într-un volum mare de gaze.

Pentru urmărirea reacției de precipitare s-au făcut o serie de încercări pe soluțiile de la defluorizare cărora li s-a mărit conținutul în $NaHCO_3$ prin adăugarea de $NaHCO_3$ c.p. pentru a verifica influența unui exces de $NaHCO_3$.

Încercările s-au făcut pe următoarele soluții.

Soluția I — soluția inițială

Soluția a II-a — soluția inițială + 3 g/l $NaHCO_3$

Soluția a III-a — soluția inițială + 5 g/l $NaHCO_3$

În aceste soluții au fost adăugate cantități de $NaAlO_2$ în raport de 1,2 și 3 față de cele stoechiometrice necesar pentru a precipita 0,35 g NaF/l.

Soluțiile au fost analizate înainte și după adăugarea $NaAlO_2$ făcîndu-se determinări de Na_2CO_3 și NaF.

Rezultatele sînt exprimate în g/l.

Încercările s-au făcut sub agitare, timpul de reacție fiind de 30 min.

Conform reacției (8) condiția esențială a unei precipitări cantitative este prezența în soluție a unei cantități suficiente de $NaHCO_3$. Conform acestei reacții pentru precipitarea a 462 g NaF sînt necesare 790 g $NaHCO_3$. Raportul acestor greutăți se numește raport masic și trebuie să fie egal sau mai mic ca 0,58.

La calcularea consumului de reactivi a reieșit că pentru precipitarea a 0,33 g NaF se consumă 0,56 g $NaHCO_3$.

Raportul masic $NaF/NaHCO_3 = 0,33/0,56 = 0,59$.

Deoarece la spălare, conform reacțiilor (1) și (2) rezultă 0,66 g $NaHCO_3$, respectiv 0,137g$NaHCO_3$, deci în total 0,8g$NaHCO_3$, producția se realizează la un raport masic de $0,33/0,80 = 0,41$.

Deci practic, trebuie să se lucreze cu un exces de $NaHCO_3$; pentru ca această condiție să fie asigurată este necesar ca în decantor conținutul de $NaHCO_3$ să nu scadă sub 0,7 g/l ceea ce înseamnă că soluțiile după captarea HF și SO_3 vor avea aproximativ $0,7 + 0,8$ (rezultat la spălare) $= 1,5$ g/l/$NaHCO_3$ cantitate suficientă chiar pentru o captare de 0,66 g NaF/l sau aproximativ 11mg HF/m³ și o alimentare de 170 l/h $NaAlO_2$.

La calcularea raportului masic $NaF/NaHCO_3$ se ia în calcul cantitatea de NaF care trebuie precipitată — 0,33 g, iar nu cantitatea totală de NaF din soluție, care poate varia între 1 —2 g/l, deci soluțiile care vin de la spălare trebuie să conțină minim de 0,7 g/l $NaHCO_3$ la o captare de 5,4 mg HF/m³ (corespunzător la o creștere a NaF după spălare cu 0,33 g/l) și o alimentare de 85 l/h $NaAlO_2$.

Din tabela 2 se deduce că o creștere a $NaHCO_3$ nu influențează precipitarea.

Tabela 2

Proba	Soluția	$NaAlO_2$ cm³	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	*d*NaF
1	I	—	0,91	3,22	2,20	—
2	I	0,3	1,60	2,62	1,89	0,31
3	I	0,9	2,96	1,51	1,21	0,94
4	II	—	1,02	6,17	2,20	—
5	II	0,3	1,79	5,64	1,84	0,36
6	III	—	1,16	8,40	2,20	—
7	III	0,6	2,55	7,36	1,61	0,59
8	III	0,9	3,22	6,44	1,35	0,85
9	III	0,9	1,89	6,93	1,22	0,98

La proba 9 $NaAlO_2$ a fost mai întîi precipitat sub formă de $Al(OH)_3$ cu HCl și apoi adăugat la soluție pentru a verifica dacă în cazul hidrolizei $NaAlO_2$ are loc precipitarea NaF (reacția 9). Se observă o precipitare mai bună ca la proba (8) datorită *p*H mai scăzut deoarece la precipitare mai bună $Al(OH)_3$ cu HCl⁻ a rămas exces de HCl care a scăzut concentrația în Na_2CO_3.

Încercările făcute pe probe cu 0,4 g/l $NaHCO_3$, deci sub 0,7 g/l $NaHCO_3$, au arătat că în aceste condiții nu se formează precipitat de Na_3AlF_6 soluțiile rămînînd limpezi la adăugarea de $NaAlF_6$. Adăugînd un exces de $NaHCO_3$ s-a format imediat precipitat, analizele arătînd o scădere a conținutului în NaF.

Pentru a stabili solubilitatea Na_3AlF_6 în soluția de spălare au fost făcute probe în laborator cu soluții de concentrații diferite în Na_2CO_3, deci soluții cu *p*H diferit.

Solubilitatea în apă a Na_3AlF_6 variază în funcție de temperatură astfel:

Na_3AlF_6 g/l	—	0,3	0,358	0,391	0,46
t°, C	—	0°	18°	25°	37°

Pentru experimentare s-au preparat soluții cu 1g Na_3AlF_6/l și cu 0, 1, 2 și 3 gNa_2CO_3/l. Temperatura de lucru a fost de 20°C.

După preparare soluțiile au fost agitate din timp în timp, iar după o oră s-au filtrat și s-a dozat NaF liberă prin titrare cu $Th(NO_3)_4$ în prezență de alizarină S.

Rezultatele exprimate în g/l sînt următoarele:

Na_2CO_3 g/l	—	0	1	2	3
NaF g/l	—	0,335	0,378	0,462	0,546

Se observă o creștere a solubilității în funcție de concentrația soluției în Na_2CO_3.

În ceea ce privește randamentul și viteza de reacție, din tabela 2 reiese că în 30 min randamentul de precipitare variază între 86 și 99%.

Încercări pe instalație

Pentru stabilirea parametrilor optimi de funcționare s-au făcut pe instalație o serie de încercări.

La captare

Au fost efectuate de către laboratorul de toxicologie analize de HF la intrare și la ieșire din scrubăr pentru

Tabela 3

Luna	HF intrare, mg/m³	HF ieșire, mg/m³	Randament, %
Iunie	7,10	0,62	91,00
Iulie	6,37	0,72	89,00
August	7,52	0,97	87,00
Septembrie	3,74	0,54	86,00
Octombrie	4,03	0,82	80,00
Noiembrie	3,98	0,69	83,00

a se determina randamentul de reținere a HF în urma spălării cu soluție de Na_2CO_3.

Mediile acestor analize pe luni sînt redate în tabela 3.

Randamentele de captare sînt bune variind între 75 și 94% ,în unele cazuri ajungînd la 99%.

Pentru a determina pierderile de soluție prin antrenare sub formă de picături și prin evaporare s-au făcut încercări oprind alimentarea bărcii cu soluție proaspătă și făcînd spălarea gazelor numai prin recircularea soluției din barcă timp de 2—3 ore. Calculînd volumul inițial al soluției și cel după 1,2

sau 3 ore de funcționare sau determinat pierderile prin antrenare sub formă de picături și evaporare.

Incercările făcute de autori în luna mai au arătat o pierdere de 0,52—0,82 m^3/h/scrubăr.

Deoarece ca pierdere de soluție cu conținut de NaF interesează numai pierderile prin antrenări s-au făcut încercări pentru determinarea acestor pierderi. Determinările au fost făcute comparativ la scrubăre cu un singur rînd de separatoare și la un scrubăr echipat cu două rînduri de separatoare.

Volumul soluției nereținute de separatoarele de picături a fost determinat prin dozarea NaF absorbită de o hîrtie de filtru cu diametrul de 12,5 cm, într-un timp determinat. Hîrtia de filtru a fost fixată pe o sită metalică.

Timpul de absorbție a fost de 3 min la scrubărele cu un singur rînd de separatoare și de 6 min la scrubărul cu două separatoare. După impregnare NaF a fost adusă prin spălarea hîrtiei de filtru într-un balon cotat de 100 cm^3 fiind determinată pe o parte alicotă.

Tabela 4

	Intrare reactor			Decantor			
Ora	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	dNaF:
10	0,98	0,71	1,20	0,49	1,57	0,51	0,49
12	0,96	0,98	1,15	0,50	1,78	0,84	0,46
14	0,82	2,12	1,51	0,45	2,17	0,99	0,37
16	0,90	2,33	1,77	0,55	2,54	1,09	0,35
18	0,98	2,48	1,67	0,44	2,66	1,60	0,54
20	1,02	3,40	2,20	0,53	3,50	1,78	0,49
22	1,18	3,32	1,60	0,58	3,56	1,68	0,60
24	1,23	3,26	1,88	0,54	3,52	1,03	0,69

Media determinărilor la scrubărele cu un singur rînd de separatoare a fost de 3,47 mg NaF/min, absorbite de hîrtia de filtru cu o suprafață de 0,0123 m^2 și de 0,34 mg NaF/min la scrubărul cu două rînduri de separatoare.

Secțiunea scrubărului în zona separatoarelor de picături este de 12,1 m^2.

Calculat la această secțiune cantitatea de NaF antrenată de picăturile necaptate la scrubărele cu un singur rînd de separatoare este de: 3,414 g NaF/min. ceea ce revine la 2 l soluție cu 1,7 gNaF/l. Pe oră pierderea este de 120 l, respectiv 0,12 m^3 pe scrubăr, iar la 60 scrubăre în funcțiune revine la 7,2 m^3/h.

Pe lună pierderile sînt de 5 200 m^3 soluție respectiv 8,8 t NaF sau 7,3 t Na_3AlF_6.

În cazul scrubărului cu două rînduri de separatoare pierderile sînt aproximativ de zece ori mai mici.

Randamentul de reținere al scrubărului cu două rînduri de separatoare față de scrubărul cu un singur rînd de separatoare este de 90%.

Încercările de dozare cantitativă a pulberilor prin metoda obișnuită nu au dat rezultate concludente deoarece viteza gazelor este mult mai mare decît viteza de recoltare a probelor.

Pentru a determina cu oarecare aproximație cantitatea de pulberi captate la spălare, au fost golite complet bacurile de la scrubărele 20 și 22 din hala N și 20 și 22 din hala S. Cantitatea de șlam depusă s-a determinat după 11 zile de funcționare. În această perioadă au fost efectuate și determinări de suspensii antrenate de apele de spălare.

Cantitatea de șlam depusă în 11 zile a fost de aproximativ 0,2 m^3/bac, iar densitatea medie a șlamului de 1,69.

Analiza șlamului de la fiecare scrubăr.

Analiza șlamului de la fiecare scrubăr.

	H_2O%	Suspensie, %	Al_2O_3	F%
Hala Nord				
Scrubăr 20	40,48	59,52	70,13	11,07
Scrubăr 22	41,56	58,44	70,86	11,64
Hala Sud				
Scrubăr 20	40,10	59,90	63,44	13,70
Scrubăr 22	41,78	58,22	67,55	12,01
Analiza medie	40,98	59,02	68,02	12,10

Al_2O_3% și F% sînt raportate la materialul uscat.

Apele de spălare antrenează în medie 0,3 g șlam pe litru.

Calculat la un debit al pompelor de recirculare a soluției de spălare de 32 m^3/h rezultă 69,12 t/lună.

Cantitatea pulberilor depuse în bacurile scruberelor este de 31,86 t/lună.

Deci lunar se captează prin spălare aproximativ 100,98 t pulberi.

La precipitare

În luna Iunie au fost efectuate încercări acționîndu-se asupra debitului de aluminat și asupra conținutului în Na_2CO_3 al soluțiilor de spălare.

Pentru stabilirea debitului de aluminat s-au făcut cronometrări de debite cu diuza de ∅ 4,5 mm și cu sonda fără diuză găsindu-se următoarele debite:

diuza ∅4,5 mm — 63 l/h
fără diuză — 123 l/h

ceea ce revine la o alimentare de 126 respectiv 246 l/h (pentru 2 diuze).

Măsurătorile de HF la intrare în scrubăre efectuate cu dragerul au indicat o valoare medie de aproximativ 7 mg HF/m^3.

La o concentrație de 7 mg HF/m^3 corespunde o captare de 137,6 kg NaF/h, sau 0,43 g NaF/l.

Conform reacției 8 la 462 g NaF corespunde 102 g Al_2O_3 deci, pentru precipitarea a 137,6 kg NaF sînt necesare 30,4 kg Al_2O_3.

La o soluție de 240 g/l Al_2O_3 necesarul de aluminat este de: 126 l/h.

Lucrînd cu diuzele de 4,5 mm deci cu un debit de 126 l/h $NaAlO_2$ s-a urmărit precipitarea a 0,42 g/l NaF.

Pentru a putea respecta raportul masic $NaF/NaHCO_3$ aproximativ 0,58 este necesar ca soluțiile care veneau de la spălare să conțină minim 0,73 g/l $NaHCO_3$.

Pentru exemplificare în tabela 4 se dau cîteva rezultate ale analizelor din ziua de 13.06.1968.

În ziua de 14.06.1967 deoarece în schimbul de noapte concentrația în decantor a crescut la 0,96—0,92 g NaF/l s-a făcut o alimentare cu 246 l/h $NaAlO_2$ în care ținînd cont de faptul că se urmărește o precipitare de 0,84 g/l NaF conținutul în $NaHCO_3$ pentru a respecta raportul masic trebuie să fie de minim 1,45 g/l.

Rezultatele analizelor sînt prezentate în tabela 5.

Tabela 5

Ora	Intrare reactor			Decantor			
	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	α NaF
14	1,78	3,10	2,12	0,86	4,09	1,16	0,86
16	1,80	3,05	2,08	0,82	4,09	0,94	0,98
18	1,79	3,08	1,98	0,84	4,02	0,89	0,95
20	1,78	2,79	2,06	0,90	3,84	1,02	0,88
22	1,72	2,66	2,12	1,08	3,98	1,00	0,64
24	1,66	2,58	2,24	1,00	3,92	1,05	0,66

Datorită obturării diuzelor de către impuritățile conținute în $NaAlO_2$ parametrii nu au putut fi menținuți constanți perioade mai îndelungate.

Alimentările masive cu $NaAlO_2$ în scopul de a scădea brusc conținutul în NaF nu au dat rezultate deoarece au dus la distrugerea $NaHCO_3$ mai ales atunci cînd s-a utilizat un aluminat cu raport molecular mai mare de 1,7.

La o alimentare constantă cu $NaAlO_2$ s-a observat că mărind conținutul în Na_2CO_3 al soluției, precipitarea NaF are loc la o concentrație mai mare în NaF deci, are loc o deplasare a domeniului de precipitare (tabela 6).

Tabela 6

Ora	Intrarea reactor			Decantor		
	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
6	1,17	0,52	2,57	0,96	0,90	1,68
8	1,13	0,58	2,28	0,92	0,79	2,36
10	1,13	0,75	2,51	0,88	0,75	2,33

În schimbul III s-a mărit conținutul de Na_2CO_3 la 2—2,5 g/l. Rezultatul analizelor la intrarea în schimbul I sunt redate în tabela 7.

Tabela 7

Ora	Intrarea reactor			Decantor		
	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
6	1,76	2,24	2,64	1,42	2,52	1,92
8	1,68	2,10	2,59	1,30	2,47	2,27
10	1,51	2,07	2,97	1,38	2,41	2,22

Deci, pentru a scădea concentrația (conținutul) în NaF al soluției din decantor trebuie să se mențină o concentrație în Na_2CO_3 cît mai scăzută.

Calcularea concentrațiilor de Na_2CO_3, $NaHCO_3$ și debitelor de $NaAlO_2$ se face în funcție de concentrația HF/m^3.

În tabela 8 au fost calculați parametrii de funcționare în raport cu concentrația HF în gaze. În tabelă s-a trecut:

Tabela 8

HF/m^3, mg	Na_2CO_3, g/l	NaF, g/l	$NaHCO_3$, g/l	$NaAlO_2$, l/h	Diuze
2,32	0,53	0,14	0,24	42	2,5+2,5
2,87	0,61	0,175	0,30	52	2,5+3
3,45	0,71	0,21	0,36	62	3+3
4,00	0,79	0,245	0,42	71,5	3+3,5
4,50	0,87	0,27	0,47	81	3,5+3,5
5,05	0,95	0,31	0,53	90,5	3,5+4
5,60	1,03	0,34	0,59	100	4+4
6,15	1,13	0,38	0,65	110	4+4,5
6,70	1,21	0,41	0,71	120	4,5+4,5
7,25	1,29	0,44	0,77	130	4,5+5
7,80	1,37	0,48	0,82	140	5+5

— $mgHF/m^3$ care se determină cu dragerul și reprezintă media determinărilor făcute la intrarea și ieșirea scrubărului;

— gNaF/l reprezintă cantitatea de NaF captată pe fiecare litru de soluție;

— gNa_2CO_3/l reprezintă concentrația minimă în Na_2CO_3 pe care trebuie să o aibă soluțiile care merg la spălare;

— $gNaHCO_3/l$ reprezintă concentrația minimă în $NaHCO_3$ pe care trebuie să o aibă soluțiile care vin de la spălare pentru a se respecta raportul masic $NaF/NaHCO_3$ necesar unei bune precipitări;

— debitul de $NaAlO_2$ este dat pentru amîndouă diuzele, deci debitul de diuze reprezintă jumătate din debitul dat în tabelă;

Alimentarea cu $NaAlO_2$ se poate face nu numai în funcție de conținutul în HF din gaze, ci și după concentrația NaF din soluție cu condiția ca să fie respectat raportul $NaF/NaHCO_3$.

Alimentarea maximă cu $NaAlO_2$ este limitată de conținutul în $NaHCO_3$ al soluției din decantor (tabela 9).

Tabela 9

NaF	Intrarea reactor			Decantor	
	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaF	Na_2CO_3	$NaHCO_3$
2,1	0,42	0,90	1.7	1,08	0,64

Ținînd cont de concentrația în $NaHCO_3$ a apelor care vin de la spălare se poate merge cu o alimentare de 140 l/h $NaAlO_2$ urmărind o precipitare de 0,48 g/l NaF deoarece $0,48/0,90 = 0,53$ deci, un raport masic sub 0,58.

În raportul dat se poate face o alimentare și cu 240 l/h urmărind o precipitare de 0,84 g/l NaF ținîndu-se cont și de conținutul în $NaHCO_3$ al soluției din dacantor, deci luînd în calcularea raportului masic un total de 1,50 g/l,

$$NaHCO_3 \cdot NaF/NaHCO_3 = 0{,}84/1{,}54 = 0{,}54.$$

Acest mod de alimentare se utilizează atunci cînd din anumite motive concentrația în NaF a crescut peste limita admisă.

După ce concentrația în NaF a fost scăzută se continuă alimentarea cu un debit de $NaAlO_2$ corespunzător concentrației HF în gaze.

În unele cazuri raportul masic devine mai mare ca 0,58 din cauza distrugerii $NaHCO_3$. Distrugerea a $NaHCO_3$ poate fi cauzată de:

— o alimentare cu Na_2CO_3 sub limita admisă. În acest caz *p*H-ul soluției scade sub 8, raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$ devine mai mare ca 10, iar $NaHCO_3$ este consumat la spălare de către HF conform reacției:

$$NaHCO_3 + HF = NaF + CO_2 + H_2O$$

În soluție se acumulează deci un exces de $NaAlO_2$.

Distrugerea $NaHCO_3$ prin ridicarea temperaturii conform reacției:

$$2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Deci, 38% din $NaHCO_3$ format în urma reacțiilor de captare a HF și SiO_3 este distrus, raportul masic devine mai mare de 0,58.

Cînd se alimentează cu un exces de $NaAlO_2$ acesta hidrolizează punînd în libertate NaOH care reacționează cu $NaHCO_3$ conform reacției:

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Deci în toate trei cazurile există soluție de NaAlO în exces ca urmare a descompunerii $NaHCO_3$.

În asemenea cazuri se oprește alimentarea cu $NaAlO_2$ pînă se reface zestrea de $NaHCO_3$ a soluției apoi se reîncepe alimentarea cu $NaAlO_2$ în funcție de NaF și $NaHCO_3$ existenți în soluțiile care vin de la spălare.

În cazul nealimentării cu $NaAlO_2$ o perioadă mai îndelungată, conținutul în $NaHCO_3$ al soluțiilor cresc continu. Dacă se menține constantă alimentarea cu Na_2CO_3 se ajunge la un moment dat cînd raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$ devine mai mare ca 10 și tot $NaHCO_3$ care se formează ulterior se descompune ceea ce va îngreuia precipitarea.

În asemenea cazuri dozarea cu Na_2CO_3 trebuie mărită progresiv în așa fel încît să se respecte în permanență raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$, conform reacției de precipitare.

Acest consum poate ajunge pînă la 323 kg Na_2CO_3/h sau 3 230 l soluție cu 100 g/l Na_2CO_3 față de 524 l/h în mers normal, deci de șase ori un consum mai mare. Chiar dacă se presupune că tot $NaHCO_3$ format intră în reacție cu HF,

$$NaHCO_3 + HF = NaF + CO_2 + H_2O,$$

consumul de Na_2CO_3 rămîne totuși de 3 ori mai mare decît cel normal. Deci, practic, în cazul nealimentării cu $NaAlO_2$ va exista un consum de 1 500—3 000 l/h soluție Na_2CO_3 de 100 g/l.

La filtrare

Pentru stabilirea productivității filtrului s-au făcut determinări de densitate și umiditate a șlamului de pe filtru.

S-a găsit o densitate medie de 1,6 g/cm³, iar umiditate de 35%.

Suprafața filtrului este de 10 m², iar o rotire completă a filtrului durează 4'20''.

Cînd se lucrează prin decolmatare prin suflare cu aer, grosimea stratului de șlam pe filtru, variază între 2—5 mm.

Calculat la o grosime medie de 3 mm rezultă o producție de 432 kg/h. Deoarece la decolmatare se desprinde numai 2/3 din șlam din cauza nesincronizării introducerii aerului comprimat cu ajungerea camerei în dreptul cuțitului — producția este de 290 kg/h material filtrat cu 17% C sau 245 kg/h criolită recuperată cu 1—2% C.

Pe lună rezultă o producție de 176,4 t.

Din această cantitate aproximativ 100 t reprezintă pulberile captate, iar aproximativ 70 t reprezintă criolita recuperată prin precipitarea F captată.

Urmărind scăderea nivelului în barca filtrului s-a găsit o medie de 20 cm/h. Calculat la suprafața barcii de 2,5/2 m rezultă că într-o oră se filtrează 1m³ soluție.

Vasul în care se colectează șlamul din decantor prin cele 2 electrovane are un volum între reperul minim și maxim de 5,8 m³, iar timpul de golire prin pompare a șlamului în barca filtrului este de 6 min. Timpul de umplere a vasului este în funcție de temporizarea electrovanelor fiind în mod obișnuit de aproximativ 18 min. Aceasta înseamnă că pe oră vasul se golește de două ori, pompîndu-se la filtrare 12 m³ soluție cu 400 g/l material solid, din care se filtrează 1m³, restul fiind retrimis în decantor.

Calculînd la 400 g/l material solid, înseamnă că prin această recirculare se reintroduce 4,4 t șlam care tulburînd soluția mărește cantitatea de suspensii pe litru a soluțiilor trimise la scrubăre s-au purjate.

Este necesară deci o strictă supraveghere a electrovalelor, iar timpul de deschidere să fie cît mai mic.

În ceea ce privește capacitatea cuptorului de calcinare atunci cînd se merge cu debite de 400—500 kg/h, criolita obținută are carbon peste 2%, iar în cazul ridicării temperaturii peste 750°C, materialul începe să se sinterizeze.

Temperatura optimă de calcinare este de 650—680°C la intrare și 250—300°C la ieșire. În aceste intervale pierderile de fluor sînt minime.

Randamente

Mediile analizelor de HF efectuate la intrarea și ieșirea din scrubăr în timpul lunilor iunie—noiembrie arată că randamentul de reținere al HF este de 80—90%, randamentul mediu anual fiind de 86%.

Din NaF captată aproximativ 8,6% se pierde prin purjare în cazul soluțiilor din decantor cu 2 g/l NaF și aproximativ 7% prin antrenarea sub formă de picături în cazul soluțiilor cu 2,4 g/l NaF.

Rezultă că din fluorul intrat în scrubăr 15% nu se captează la spălare, 7,4% se pierde prin purjare

și 6% prin antrenare de picături rezultînd un randament final de 72,6%.

Prin scăderea conținutului de NaF în decantor sub 1 g/l pierderile prin purjare scad la 4,3%, iar prin montarea celui de al doilea rînd de separatoare pierderile prin antrenare sub formă de picături scad la 1%.

Deci prin scăderea concentrațiilor în NaF a soluțiilor purjate și prin montarea celui de al doilea rînd de separatoare, randamentul de captare și recuperare a HF crește la 81,44%.

Concluzii

1. A fost stabilită pe bază de calcul corelația între parametrii principali de funcționare: mgHF/m³ NaFg/l, $NaHCO_3$ g/l, Na_2CO_3 g/l, și $NaAlO_2$ g/l.

2. A fost stabilit în laborator *p*H-ul la care raportul $NaHCO_3/Na_2CO_3$ devine mai mare ca 10 și începe descompunerea $NaHCO_3$.

3. A fost verificată importanța respectării raportului masic $NaF/NaHCO_3$ și a fost verificat randamentul de precipitare în condițiile respectării acestui raport.

4. Prin scăderea concentrației în NaF a apelor purjate de la 2 g/l la 0,7—1 g/l s-au redus pierderile în NaF de la 7,2 t/lună la 3,6 t/lună, ceea ce revine la o producție în plus de 3 t Na_3AlF_6/lună.

5. Prin montarea celui de al doilea rînd de separatoare se va realiza o economie de 6,1tNaF/l sau aproximativ 5 t Na_3AlF_6/lună.

6. Prin reducerea concentrației NaF în apele purjate și a pierderilor prin picături se reduce și poluarea apelor industriale.

Gh. M. Dinu şi I. Istrate

SISTEMUL DE INFORMARE ŞI CONDUCERE A ÎNTREPRINDERII

Prin informaţii se înţeleg comunicările verbale, textele scrise, mesagele, semnalele de telecomunicaţii, grupul de imagini etc. cu ajutorul cărora se comunică date relative la anumite evenimente, situaţii, stări, acţiuni etc. [1].

Progresele spectaculoase ale ştiinţei şi tehnicii (industriei) din ultimile decenii au creat aşa-numita „explozie de informaţii" şi, din necesităţi practice, pentru o cunoaştere cît mai completă a tot ce s-a realizat într-un domeniu, a luat naştere un domeniu nou de activitate — informarea ştiinţifică şi diverse sisteme de informare.

Transmiterea eficientă a informaţiilor pe distanţe spaţiale mari şi intervale de timp nelimitate este una din condiţiile progresului ştiinţific şi tehnic şi asigură unitatea ştiinţei şi civilizaţiei, supraîncărcarea sau gîtuirea sistemului de comunicare reprezentînd un pericol.

Necesitatea sporirii productivităţii muncii intelectuale a mers pe linia diviziunii acestei munci, prin specializare şi creare de noi domenii ştiinţifice şi prin ierarhizare sau stratificare pe niveluri; cercetare experimentală, cercetare teoretică şi informare.

O analiză amănunţită şi bine documentată a importanţei comunicării informaţiilor în activitatea de cercetare ştiinţifică şi tehnică a fost făcută în S.U.A. de către o comisie formată din oameni de ştiinţă, conducători ai unor mari întreprinderi industriale şi directori ai unor institute de cercetare şi s-a concretizat într-un raport publicat în anul 1963 intitulat: „Ştiinţa, conducerea de stat şi informarea", cunoscut sub numele de Raportul Weinberg. În acest raport, informarea ştiinţifică e considerată o condiţie prealabilă a unei ştiinţe şi tehnici puternice şi transferul de informaţii — o parte integrantă a cercetării şi dezvoltării. Transmiterea informaţiilor este un factor determinant, iar realizarea unei ştiinţe şi tehnici puternice reprezintă o problemă de interes naţional.

Raportul subliniază necesitatea familiarizării oamenilor de ştiinţă şi inginerilor cu tehnică modernă a prelucrării informaţiilor, cît şi a studiului unor metode şi utilaje pentru prelucrarea şi regăsirea informaţiilor etc. [1].

Informarea este legată direct de problema stabilirii unei terminologii unitare, a unui sistem de clasificare general şi sigur, cît şi de utilizarea unor mijloace mecanice şi electronice, precum şi de automatizare. Instalaţiile automatizate sînt foarte costisitoare.

Obiectul informării îl constituie fenomenele legate de generarea, fixarea, sistematizarea, transferul şi folosirea informaţiilor [2, 3].

Informaţiile trebuie să prezinte nivelul atins de cercetare şi problemele ce se pun într-un anumit domeniu mai larg de preocupări, ele depind de beneficiar, de necesităţile lui: în ultimul caz informaţiile referindu-se în special la lucrări cuprinzătoare, de ansamblu, care pot orienta într-un domeniu.

La întreprinderi se mai adaugă situaţia zilnică a producţiei, consumurilor specifice, preţului de cost, capacităţilor de producţie, vînzărilor, aprovizionării etc.

Materiale de informare primară

Pentru a deveni utile, cunoştiinţele acumulate trebuie să poată intra în circuitul de transmitere a informaţiilor: de aceea ele sînt fixate prin scris, în lucrările originale (înregistrări sonore şi fotografice), publicate şi rapoartele nepublicate.

Documentele primare trebuie să fie complete, exacte şi să conţină toate datele necesare: de asemenea, trebuie să fie concise, să nu se abată de la problema urmărită, să nu conţină amănunte neesenţiale [4], excese de informare.

Sistemul de informare şi procesul de comunicare

În proiectarea unui sistem de informaţii şi a circuitelor de transmitere a lor, o importanţă deosebită prezintă stabilirea exactă a volumului de informaţii necesare pentru fiecare beneficiar în parte, în raport cu dreptul de decizii pe care îl au. Transmiterea unui volum mai redus, ca şi excesul de informaţii şi directive poate să ducă la dezorganizarea producţiei. De organizarea în condiţii optime a fluxului informaţional depinde posibilitatea organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii. Eficienţa sistemului informaţional adoptat depinde în mare măsură de rapiditatea cu care se colectează, selectează, prelucrează şi transmit informaţiile celor interesaţi, în aşa fel ca aceştia să poată lua în timp util deciziile optime.

Sistemele de informare moderne aplicate pe plan mondial, sînt numeroase, peste 128 de sisteme, referindu-se în special la informarea ştiinţifică organizată la nivel de institute de documentare sau servicii de documentare şi privind informaţiile legate de literatura de specialitate, pentru cercetători, dar care pot fi adaptate şi la nevoile întreprinderilor, în funcţie de mărimea întreprinderii.

Sistemele de informare amintite fac parte din următoarele categorii:

— sisteme manuale cu fişe uniterm: 7 (5,4%);

— sisteme semimecanizate cu fişe perforate marginal şi cu fişe perforate cu cîmp (cu selecţie vizuală): 41 (32%);

— sisteme mecanizate cu fişe perforate cu cîmp (cu sortator simplu şi cu utilaj special): 51 (40%);

— sisteme automatizate cu medii magnetice: 26 (20%):

— sisteme fotografice cu microfilme: 3 (2,6%).

Sistemele acestea au fost aplicate în chimie, farmacie, petrol, biologie, medicină, fizică, electrotehnică, electronică, radio, T.V., aerodinamică, astronautică, economie politică, istorie, geografie, ştiinţe juridice etc. [5].

Tendinţa de dezvoltare a sistemelor se deplasează spre sistemele mecanizate şi automatizate (70% din cele 79 de sisteme înfiinţate între anii 1955 şi 1961). Cu toată această orientare către maşinile electromecanice şi electronice de calcul, acestea din urmă ridică încă serioase probleme de rentabilitate, de aceea se recurge la alcătuirea de bibliografii, reviste de titluri şi indexuri de subiecte sau autori, difuzabile pe bază de abonament.

Cele mai frecvente folosite rămîn sistemele cu diferite categorii de fişe perforate cu cîmp (cu selecţie vizuală şi cu selecţie mecanizată), ele reprezentînd 52% din totalul sistemelor incluse în analiză. Maşinile electronice de calcul sînt folosite în proporţie de 20%.

Din lucrările prezentate la Congresul „F.I.D." de la Washington (1965) şi ale simpozionului de mecanizare, automatizare prelucrare şi transmitere a informaţiilor ştiinţifice şi tehnice de la Moscova (1965) se desprinde ideea metodelor de organizare a informaţiilor şi mai puţin ideea utilajelor care sînt folosite.

Sistemele cu fişe perforate (marginal şi cu cîmp) ocupă primul loc în privinţa frecvenţei de aplicare, totalizînd 52% din sistemele incluse în analiză.

Sistemele cu medii magnetice care folosesc maşinile electronice de calculat reprezintă 20% din numărul total de sisteme şi sînt în dezvoltare.

Sistemele manuale cu fişe uniterm prezintă o stagnare datorită dezvoltării sistemului cu selecţie vizuală, care îi este net superior.

Sistemele cu microfilme sînt cele mai puţin aplicate, circa 2,6%, cu toate că oferă un acces direct la documentele primare.

Sînt puţine sisteme aplicate în practică (Filmorex), F.M.A., Filesearch, Minicard) şi au preţuri extrem de ridicate.

Scopul sistemelor de informare este uşurarea comunicării informaţiilor între specialişti. În teoria informaţiei, un sistem de transmitere este compus în linii generale din trei părţi:

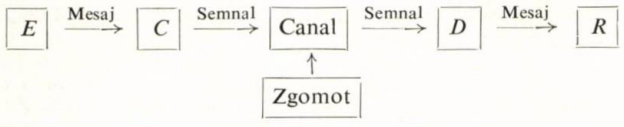
— dispozitivul emiţător sau sursa de informaţii, care elaborează mesajul (informaţiile);

— dispozitivul receptor, sau destinatarul, care primeşte mesajul;

— canalul de transmisie (linia), care face legătura între emiţător şi receptor.

Pentru transmisia pe canal, mesajul este de cele mai multe ori transformat de către un dispozitiv de conversiune sau codificator. Pentru a putea fi recepţionat la distanţe, semnalul este convertit în mesaj de un alt dispozitiv decodificator. Zgomotul este perturbarea întîmplătoare care intervine pe canal şi se transmite împreună cu semnalele mesajului propriu-zis.

SCHEMA I.



Transmiterea informaţiilor:
E=emiţător; C=codificator; D=decodificator; R=receptor.

Beneficiarul emite un mesaj, cerînd documentele legate de un subiect, acest mesaj e codificat: canalul, linia de transmitere a mesajului (dispozitivul de selectare a informaţiilor) este direcţia sau fluxul prin care se transmit informaţiile. De aici iese răspunsul (codificat), apoi se decodifică, transpunîndu-se în limbajul normal şi transmiţîndu-se beneficiarului [6].

Zgomotul este reprezentat în acest caz de răspunsurile false care se selecţionează împreună cu răspunsurile pertinente (exacte) şi se furnizează beneficiarului.

Circuitele de transmitere a informaţiilor sînt sisteme închise, prin mesaje-cerere şi mesaje-răspuns.

Parametrii de operativitate ai unui sistem de informare

Pentru determinarea eficienţei unui sistem s-au desemnat o serie de factori caracteristici, ca:

— Identificarea: $I = \frac{R}{D}$

— Pertinenţa (precizia): $P = \frac{R}{T}$

— Zgomotul: $Z = \frac{T-R}{T}$

— Omisiunea: $O = \frac{D-R}{D}$

în care:

R reprezintă documente regăsite care răspund exact la problemă;

D — documente care răspund exact la problemă şi se găsesc în colecţii;

T — documente regăsite în total [6].

Un factor de mare importanţă în evaluarea unui sistem de informare îl reprezintă numărul total de documente regăsite şi oferite beneficiarului. Dacă acest număr este prea mare în raport cu capacitatea beneficiarului de a le parcurge pentru extragerea informaţiilor preţioase pentru tema sa, sistemul de informare nu îşi atinge scopul.

Pentru o informare exactă, rapidă şi eficientă se impun:

— realizarea unei informări cît mai complete;

— oferirea informaţiilor celor mai utile;

— ridicarea nivelului ştiinţific al informaţiilor oferite;

— transmiterea informaţiilor în timp util.

Acestea sînt caracterizate prin parametrii: timpul de informare, numărul de informaţii, operativitatea, valoarea informativă a serviciilor oferite, nivelul ştiinţific al informaţiilor oferite.

Valoarea optimă a acestor parametrii este condiţionată de termeni logici ca: personalul care se ocupă de informaţii (număr calificare), dotarea cu utilaj tehnic (mecanic, automat), sisteme de indexare aplicate, factorul de organizare şi de corelaţie a eforturilor.

Timpul de informare

Din momentul apariţiei unei lucrări primare şi semnalarea ei beneficiarului trebuie să treacă un interval de timp cît mai mic. Cu cît timpul este mai lung cu atît informarea îşi pierde din eficacitate.

Prin timp de semnalare, de prelucrare documentară sau pur şi simplu timp de documentare (T_D) se înţelege întregul interval de timp dintre momentul apariţiei unui material primar pînă în momentul în care a ajuns pe calea instrumentelor de documentare, la dispoziţia beneficiarului:

$$T_D = T_p + T_i + T_c + T_d$$

în care:

T_p este intervalul dintre momentul apariţiei şi momentul difuzării materialului primar;

T_i — intervalul dintre momentul difuzării şi momentul ajungerii prin serviciile de difuzare la destinatar;

T_c — intervalul dintre momentul ajungerii prin intermediul serviciului de difuzare la destinatar şi momentul terminării operaţiunilor de înregistrare şi punerea la dispoziţia cititorilor;

T_d — timpul de semnalare a beneficiarului sub formă de materiale secundare de informare.

Aceşti timpi pot coincide între ei.

Cu cît T_D este mai mic, cu atît sistemul de informare este mai operativ, însă T_D nu poate fi egal cu zero [7].

Numărul informaţiilor este în funcţie de numărul şi calificarea persoanelor care se ocupă cu informarea.

Eficacitatea colectivului care elaborează informaţiile creşte în funcţie de utilajul şi dispozitivele de care dispune.

Eficacitatea activităţii unui serviciu de informare poate fi influenţată de numărul şi eficienţa sistemelor de ordonare şi regăsire a materialelor cu care serviciul respectiv lucrează. Timpul în care un serviciu poate elabora un număr oarecare de informaţii este redus corespunzător cu eficacitatea de regăsire a documentelor primare şi secundare.

Factorul de organizare

Numărul şi calificarea medie a personalului de informare, numărul şi randamentul mediu al maşinilor, numărul şi viteza de regăsire a sistemelor cu care se lucrează sînt elementele determinante ale operativităţii unui serviciu de informare.

Operativitatea liniilor de informare rezultă din măsurile organizatorice şi metodologice care se aplică celor trei componente: personal, măsuri şi sisteme.

Operativitatea creşte cu creşterea calificării personalului, cu perfecţionarea mecanizării, a automatizării, cu numărul şi viteza de regăsire a sistemelor şi organizarea întregului proces de producţie, deci cu creşterea debitului de informaţii utile.

Prelucrarea documentelor

Analiza documentelor se face de către specialiştii în domeniul respectiv, în procesul de analiză trebuind antrenaţi, în măsura posibilităţilor şi beneficiarii acestora.

Prelucrarea şi semnalarea sub formă prescurtată a informaţiilor cuprinse în documente au îmbrăcat forme diverse şi cuprind un volum foarte mare de muncă.

Formele uzuale de prezentare prescurtată a informaţiilor cuprinse în documentele primare şi secundare, au fost pînă în ultima vreme, referatele, adnotările, titlurile, tabelele de situaţii.

Pentru analiza documentelor se mai utilizează şi formulare tip, pe care se transcriu — în rubrici — informaţii ce caracterizează domeniul analizat.

SISTEMUL INFORMAŢIONAL ÎN ÎNTREPRINDERI

Caracterul dinamic al producţiei şi promovarea progresului tehnic impun o organizare superioară a conducerii, producţiei şi a muncii, care să permită obţinerea unor substanţiale sporuri de producţie şi de productivitate la nivelul celor realizate în ţările care folosesc mijloace tehnice similare.

Organizarea cuprinde: pregătirea producției în toate etapele ei, folosirea unor metode moderne de programare, urmărirea operativă a producției, introducerea metodelor moderne de organizare a producției, stabilirea circuitelor de transport și manipulare a materiilor prime, materialelor, semifabricatelor și produselor finite, alimentarea completă la timp cu cantități corespunzătoare cu materiale și scule necesare a locurilor de muncă, secțiile auxiliare și de deservire, perfecționarea controlului, normarea științifică a muncii, folosirea rațională a forței de muncă, a timpului de lucru, cadrele, organizarea rațională a locului de muncă etc.

Acestea sînt determinate de sistemul informațional folosit la nivelul întreprinderii cît și în afara ei, informații economice, tehnice de specialitate.

Toate acestea sînt necesare conducerii pentru: a prevedea, a organiza, a lua deciziile cele mai juste, a îndruma, a coordona și a controla modul cum se realizează deciziile luate, sarcinile stabilite fiecărui salariat, calitatea producției, realizarea planului etc. [8].

Calitatea informațiilor

Pentru a lua deciziile cele mai juste, informațiile trebuie să fie de calitate: necesare, suficiente, clar prezentate, interpretate prin scopul urmărit, de o precizie determinată, elaborate la momentul oportun, rapid exploatabile, și vor fi clasificate după cerințele esențiale ale întreprinderii: rentabilitatea intreprinderii.

Informațiile care trebuie transmise periodic sosesc la sfîrșitul circuitului, într-un punct unde se nasc fie deciziile, fie alte informații, aici putîndu-se comite erori de interpretare. Pentru a elimina aceste erori, informațiile trebuie prezentate sub forma unui tablou care permite tragerea mai rapidă a unei concluzii cu puține șanse de a greși.

Informațiile nu sosesc niciodată mai devreme, dar adesea vin prea tîrziu, unele informații sînt efemere, altele trăiesc mult.

Informațiile prezentate se împart în: informații excepționale; informații fără periodicitate și informații periodice; informațiile excepționale se primesc atunci cînd se transmit; la cele neperiodice, forma și fondul lor pot fi reglementate, iar cele periodice se pot planifica ca și un plan de operații și se pot prezenta sub formă foarte simplă.

Utilizarea informațiilor depinde de forma sub care se prezintă: există o infinitate de forme de prezentare care depind și de individ (verbale, scrise, grafice, tabele, tablouri de bord); valoarea informațiilor poate fi scoasă în evidență prin prezentarea în diverse culori.

Informațiile de care are nevoie conducerea întreprinderii în cea mai mare parte se găsesc în întreprindere, însă sînt și informații utile care sosesc din exterior. În continuare se vor trata informațiile din interiorul întreprinderii și în special informațiile ascendente.

Informațiile de la locul de producție trebuie înregistrate, prezentate și transmise: pe drum, ele pot da sau primi alte informații, însă numai o parte din acestea sosesc la tabloul de bord al direcției.

Înregistrarea și transmiterea informațiilor se face în funcție de structura ierarhică completă a întreprinderii. Pentru aceasta, fiecărei persoane trebuie să i se stabilească responsabilitățile și autoritatea necesară, menționîndu-se ce trebuie să elaboreze, ce trebuie să transmită, ce poate să transmită în funcție de mijloacele de care dispune, cînd, cum și cine, dacă este util, stabilind totodată și circuitul informațional.

Informațiile ascendente, la întreprinderile mici și mijlocii sînt ușor de stabilit, însă la întreprinderile mari acestea se stabilesc greu. De aceea informațiile trebuie sintetizate: de calitatea acestor sinteze depinde valoarea informațiilor transmise pe o treaptă superioară, unde trebuie să se păstreze o viziune foarte netă asupra tendințelor principalelor fenomene înregistrate.

Diferitele documente care circulă în întreprindere și care materializează suportul fabricației dau numeroase elemente care pot fi utilizate direct. Mai bine este ca aceste documente să fie concepute în funcție de nevoile întreprinderii: de aceea deseori aceste imprimate sînt corectate și înlocuite.

Fiecare informație elaborată într-un anumit loc de muncă urmează un circuit într-un timp impus: informațiile la punctele de trecere sînt imobilizate o durată de timp limitată. Dacă e vorba de o prelucrare, transformarea elementelor analitice în rezultate mai concentrate se face tot cu imobilizarea, pe un timp determinat, a informațiilor.

Multe rezultate contabile au fost neexploatate pentru că au întîrziat, din cauză că însăși contabilitatea a primit cu întîrziere informațiile de la celelalte servicii. Pentru a înlătura această situație trebuie să existe plecări punctuale, corespondențele să se facă în anumite puncte ale circuitului și sosirea informațiilor să se facă la ore fixe. Însă acestea cer o disciplină pe toate treptele ierarhice.

Întreprinderile suferă adesea nu din lipsa de mijloace, ci mai ales din lipsa de omogenitate a legăturilor și punctualitate [9, 10, 11].

Sistemele de informare din întreprinderi

Transmiterea informațiilor, comunicarea, în general, în întreprinderi este de tipul $A \rightleftharpoons B$, A fiind conducerea întreprinderii, iar B locul unde se nasc informațiile primare: săgețile indică sensul de transmitere a informațiilor.

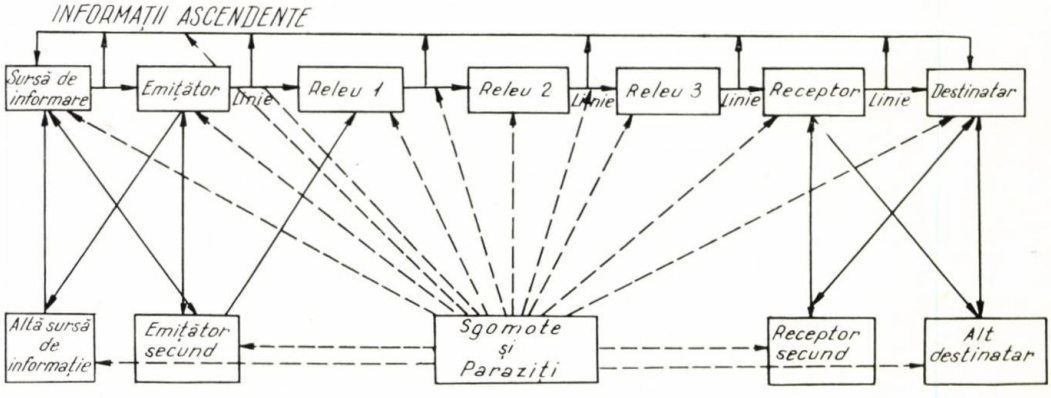
A - - - - - - → B simbolizează sistemul informațional descendent, iar A ← - - - - - B pe cel ascendent.

În schmea a II-a se schițează un sistem general de transmitere a informațiilor într-o întreprindere.

Din schemă se observă că, cu cît numărul de intermediari este mai mare, cu atît există mai multe riscuri de distorsiune, de degradări și de pierderi de informații. Lungimea liniei face ca rețeaua să devină la aceste niveluri vulnerabilă la acțiunea „zgomotelor" și „paraziților".

S-au făcut diverse studii pentru a constata eficiențele diverselor rețele de informații [12, 13, 14].

Din studiile făcute rezultă că: eficacitatea (măsurată prin timpul și numărul de mesaje) variază după rețelele utilizate, unele fiind superioare altora, după diverse metode operative folosite în rețea.



Schema 2

Există o strînsă legătură între eficienţa reţelei şi structura reţelei, eficienţa reţelei şi metodele operative folosite, precum şi poziţia personalului din reţea.

Informaţiile ascendente

Sînt informaţiile care unesc două sau mai multe niveluri ale ierarhiei, de exemplu toate cadrele şi toţi funcţionarii din uzină cu directorul general: informaţiile circulă de la bază spre director şi permit să se urmărească zi de zi ce se petrece la diverse niveluri ierarhice. În afara importanţei psihologice permit cadrelor de conducere să urmărească tot timpul mersul producţiei etc. şi constituie mijlocul de a reduce distanţa dintre punctele de vedere ale direcţiei şi punctul de vedere localizat, dar mai concret, al serviciului local.

Circulaţia informaţiilor în întreprindere este reglată de mijloacele de centralizare utilizate, de exemplu printr-un tablou de bord. Prin acesta conducătorul unei întreprinderi modern conduce unităţi mari, dar şi perfecţionate, însă mai sensibile mişcărilor din afară, în continuă dezvoltare.

În tabloul de bord se întîlnesc într-un singur punct toate circuitele informaţionale din întreprindere, permiţînd cunoaşterea şi controlul situaţiei din întreprinderi.

Tabloul de bord nu e un scop în sine, ci e un mijloc, şi nu are raţiune să existe dacă punctele controlate nu sînt alese judicios şi legăturile nu se efectuează corect.

Elementele constituente ale tabloului de bord

Tabloul de bord trebuie să apară sub o formă sinoptică, aşa încît „ceea ce merge" să fie mai puţin vizibil decît „ceea ce nu merge".

Un tabel în care datele negative sînt scrise cu roşu, iar cele pozitive cu negru, este mai expresiv decît un tabel scris cu o singură culoare.

Tabloul de bord cuprinde: piese contabile, tabele de valori, grafice, mijloace mixte, fişe de calitate etc.; nu trebuie prezentate multe informaţii, pentru că se dilueză informaţiile principale şi se creează confuzii. Se va discuta numai tabelele de valori. Tabelele de valori prezintă date de bază, elemente intermediare de calcul, rezultate parţiale, rezultate globale. Graficele prezintă sinoptic elementele numerice: graficele nu înlocuiesc tabelul, ci îl completează.

Există mai multe tipuri de grafice: grafice cu coordonate ortogonale, grafice Gautt, grafice în coloană — tuburi de orgă, grafice Chuaglioni, grafice cu coordonate semilogaritmice, grafice cu coordonate neortogonale şi grafice fără coordonate.

Sursele de informare potrivit întreprinderii

Părţile vitale ale întreprinderii se repartizează după cum urmează:

— partea financiară, gestiune şi structură;
— exploatarea: elementele şi rezultatele sale;
— vînzările;
— producţia;
— partea administrativă, personal, diverse.

Acestea constituie şi principalele capitole ale tabloului de bord. Toate compartimentele sînt importante, dar se va discuta numai următoarele compartimente:

Structura financiară reprezintă partea cea mai importantă a situaţiei întreprinderii, reprezentată prin bilanţ, partea activă şi pasivă.

Exploatarea cuprinde contul exploatării, care indică echilibrul produselor şi costurilor, precum şi rezultatele brute ce decurg.

Producţia cuprinde: materiile prime, deşeurile sau rebuturile, energia sub toate formele ei, manopera, produsele semifabricate sau finite (volumul producţiei, randamentele, manoperă, maşini, instalaţii material etc. calitatea).

Partea administrativă, personal şi diverse, cuprinde efectivul total şi pe sectoare; repartiţia (bărbaţi, femei etc.) vîrstele, poziţia socială (căsătoriţi, celibatari), mijloace de locomoţie etc.

Pe lîngă tabloul de bord al directorului general se mai găsesc şi tablourile de bord auxiliare: al secretarului general, a directorilor: financiar, comercial, tehnic; şefului personal etc.

Informaţiile ascendente o dată ajunse la destinaţie vor da naştere la decizii, informaţii descendente, deciziile pot merge pînă la întreruperea procesului de producţie sau retragerea autorităţii celor cărora le-a fost delegată, dacă circumstanţele o cer.

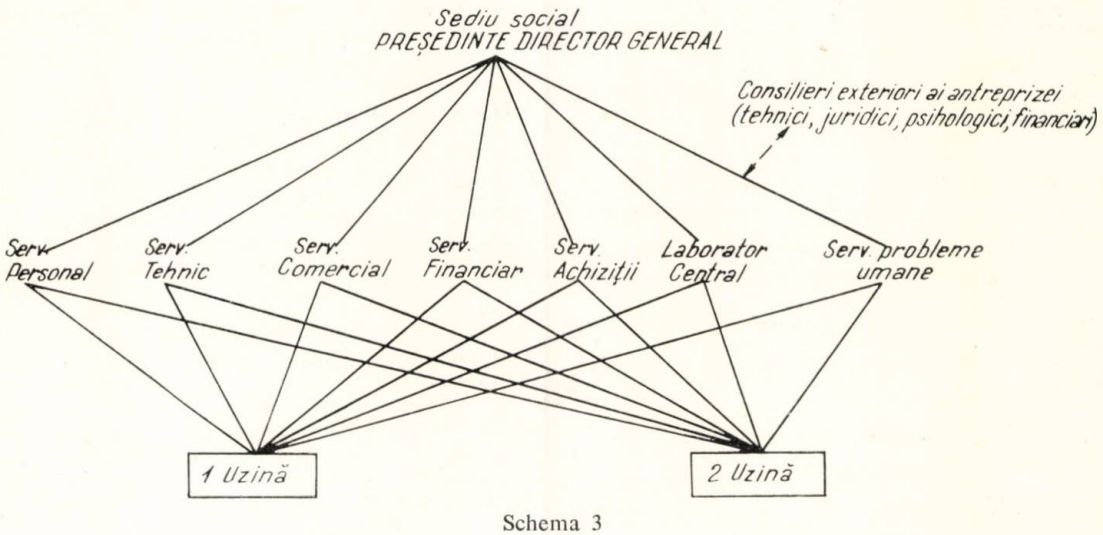
Informaţiile descendente

Informaţiile descendente se concretizează prin: sfaturi, regulamente, ordine sau informaţii generale destinate să uşureze munca. Aceste relaţii se stabilesc continuu în cursul ierarhiei, verbal (telefon, contact direct) sau scris (scrisori, circulare, regulamente, note de serviciu sau semnalizări). Şeful se adresează subalternilor şi le comunică instrucţiunile şi toate informaţiile utile. Unele comunicări sînt stabilite direct între emiţători şi receptor; altele se transmit prin intermediul releurilor, acestea depinzînd de gradul întreprinderii.

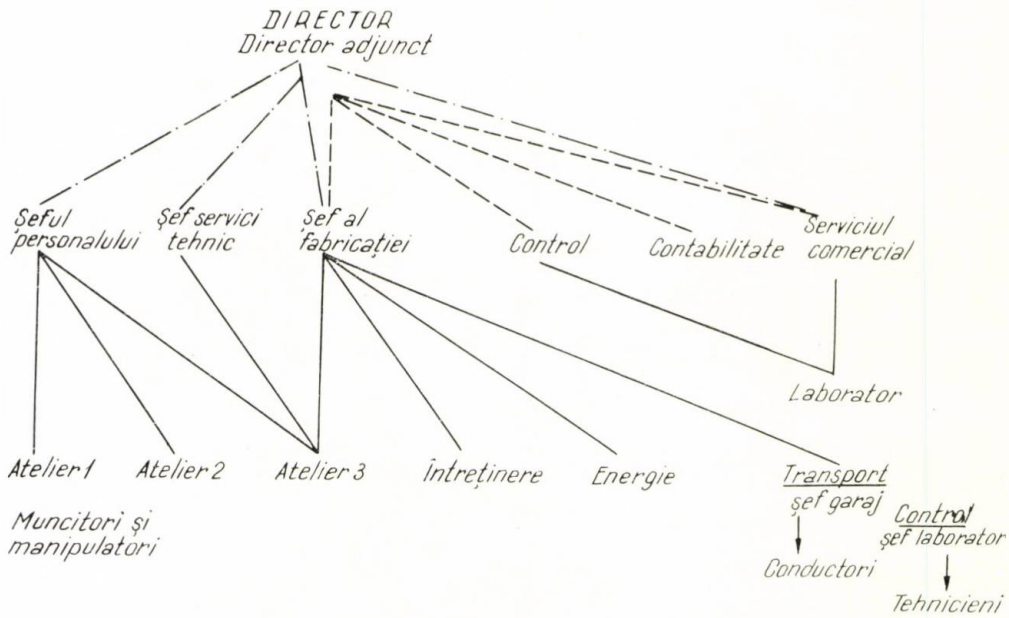
Informaţiile descendente se transmit ierarhic, funcţie de obligaţiile, autoritatea şi responsabilitatea ierarhizată [15, 16, 17] care sînt stabilite în scris.

Transmiterea în scris a sarcinilor permite să se vadă dacă sarcinile sînt bine repartizate, dacă o persoană sau un grup de persoane au prea multe de făcut şi altele prea puţin. Aceasta elimină munca inutilă şi serveşte ca mijloc de control. Trebuie de asemenea să se precizeze subordonaţilor limitele autorităţii în interiorul căruia ei acţionează, decid.

Un rol mare în transmiterea informaţiilor ascendente şi descendente îl are maistrul de secţie, atelier etc.; de aceea el trebuie să fie bine informat.



Schema 3



Schema 4

Pe lîngă informaţiile ascendente şi descendente mai există informaţii orizontale şi informaţii de tip oblic.

Prin informaţii orizontale se cunoaşte ce se întîmplă în compartimentele vecine, secţiile vecine sau serviciile vecine.

În informaţiile de tip oblic, un şef intră în relaţii directe cu executanţii sau subalternii care depind de un alt responsabil (şef). Acest sistem se foloseşte cînd trebuie rezolvată o problemă imediat, de exemplu în caz de accident, incendiu etc., unde calea ierarhică ar complica situaţiile.

Se redă în continuare două scheme de sisteme informaţionale: schema a III-a şi a IV-a.

Informaţiile de toate tipurile se pot întîlni în acelaşi timp în cadrul diverselor şedinţe de lucru, producţie etc. [18].

Obstacole în transmiterea eficace a informaţiilor

Conţinutul mesajului poate fi deformat, transformat, denaturat, pe linie sau la punctul de recepţie, datorită unor factori subiectivi, provocînd distorsiuni şi împiedicînd transmiterea normală a informaţiilor.

Pentru transmiterea normală a mesajului, atît emiţătorul cît şi receptorul trebuie să aibă acelaşi interes pentru conţinutul lui, capacitatea de a emite şi recepţiona fiind optimă.

Comunicaţiile propriu-zise pot fi, la rîndul lor, alterate din cauza:

— structurii reţelelor de comunicare (prea simple, prea complexe, puţin economice, dispersarea în spaţiu şi în special întinderea acestei reţele etc.);

— starea reţelelor (uzate, pe cale de degradare, prea rigide etc.);

— viteza de transmitere — de exemplu debitul comunicaţiilor prea mare — poate să întîrzie sau să degradeze transmiterea informaţiilor;

— numărul excesiv sau insuficient de releuri — numărul prea mare de relee multiplică şansele de a avea informaţii alterate, modificate, truncheate etc.;

— starea de funcţionare a acestor relee;

— timpul consacrat comunicărilor;

— închistarea etanşă între servicii, obstacole în comunicaţiile orizontale;

— factori exteriori — zgomotele şi paraziţii;

— reţele parazite prin inducţie (influenţează asupra reţelei).

Informaţiile economice

Un criteriu determinant care trebuie să-l aibă în vedere conducerea întreprinderii este studiul pieţii interne şi externe, care permite să se utilizeze integral capacităţile de producţie instalate şi ale celor ce urmează să se instaleze.

Studiul de conjuncturi trebuie să se desfăşoare pe o perioadă mai lungă, în care trebuie să se ţină seama de tendinţele recente şi de corelaţiile cu celelalte compartimente ale economiei.

În Franţa [19, 20], studiile de conjunctură al pieţelor sînt considerate cheia succesului pentru conducerea întreprinderii.

Studiul de conjunctură după D u s c h e m e s D. [21] trebuie să răspundă la următoarele întrebări:

— Care este piaţa şi ce parte din piaţă poate fi preluată de întreprinderea ce urmează a se construi?

— La ce preţ se poate vinde produsul?

— Ce servicii şi avantaje aduce consumatorilor produsul fabricat în noua întreprindere?

— Care sînt concurenţii şi care sînt produsele concurente [22]. Acestea se obţin din publicaţiile comerciale, prin rapoartele vînzătorilor, oferte, mostre de produse noi, rapoarte de la departamentul brevete, schimbări de preţuri, contractări noi.

La informaţiile menţionate se adaugă informaţiile referitoare la producţia tehnică, tarife, valută, taxe de venit, materiale nepublicate care sînt foarte numeroase [23].

Pentru culegerea unor astfel de informaţii există servicii de informaţii, se folosesc contactele personale sau alte forme.

Pentru securitatea industrială se folosesc cuvinte codificate.

Informaţiile tehnice de specialitate

Activitatea de cercetare în chimie ia o dezvoltare din ce în ce mai mare şi drept rezultat apar produse noi, tehnologii noi, noi baze de materii prime. Se exting domeniile de utilizare a unor produse cunoscute etc.

În aceste domenii are loc aşa-zisa „explozie a informaţiilor". Informaţiile de specialitate din literatura de periodice şi brevete trebuie să ajungă la conducerea întreprinderii prin serviciile tehnice şi de cercetări, pentru a fi luate în consideraţie la luarea deciziilor, şi în special materialelor documentare cu circuit restrîns.

Documentarea în întreprinderile noastre este limitată datorită slabei preocupări a serviciilor tehnice de a explora şi valorifica materialele semnalate sau puse la dispoziţie de Centrul de Documentare. Lipsa de preocupare a conducerilor întreprinderilor de a-şi organiza grupe de documentare pe probleme specifice, atît din literatura de specialitate, cît şi din brevete a dus la rămînerea în urmă a întreprinderilor noastre în acest domeniu.

Mijloacele mecanizate şi automatizate folosite la conducerea întreprinderii

În S.U.A. se utilizează maşini electronice de calculat la următoarele operaţiuni: salarii, inventariere, pronosticare — afaceri, transport, preţuri, planificarea producţiei.

Mecanizarea muncii în serviciile de conducere a întreprinderii capătă o extindere din ce în ce mai mare; pentru aceasta se folosesc cartele perforate, formulare standardizate pentru documentaţia tehnologică.

Datele şi situaţiile zilnice, săptămînale, decadale, lunare anuale etc. trebuie sistematizate şi sintetizate pentru a răspunde în orice moment problemelor ce se ridică şi pentru a putea fi folosite în luarea hotărîrilor.

Fără dispozitive şi sisteme mecanizate este aproape imposibilă o cunoaştere exactă a situaţiei din întreprinderile mari.

Prelucrarea informaţiilor se face cu maşini automate, de exemplu Optima VEB 527, benzi perforate sau cartele perforate, ca la maşina „Soemtrom", care se foloseşte în numeroase întreprinderi industriale, în comerţ, transporturi, în centre de calcul etc. [24, 25]. Aceasta prelucrează 9 000 de cartele perforate/oră.

Calculatoarele electronice şi cartelele parforate sînt folosite şi în ţara noastră [26].

EXEMPLE DE SISTEME INFORMAŢIONALE ÎN CADRUL ÎNTREPRINDERII

În continuare se prezintă cîteva exemple de sisteme informaţionale utilizate în prezent.

Uzina de anvelope „Danubiana" este dotată cu utilaj modern automatizat.

Transmiterea informaţiilor ascendente

Informaţiile sînt transmise conducerii uzinei: directorului general, directorului tehnic (ing. şefi), directorului comercial, sînt concretizate prin trei grafice, ce înfăţişează zilnic situaţia producţiei (*A*), situaţia economică financiară (*B*) şi situaţia comercială (*C*).

Graficul „*A*" înfăţişează situaţia producţiei din 24 în 24 de ore. Volumul producţiei globale, volumul producţiei-marfă, producţia fizică, volumul producţiei destinate exportului (fizic şi valoric), situaţia numerică a personalului, utilizarea timpului de lucru.

Graficul „*B*" prezintă marfa vîndută şi încasată, încasări curente de la bancă, plăţi pentru aprovizionări şi alte cheltuieli (plan casă), planificate şi realizate, disponibilul în cont, plăţi, cheltuieli neproductive. Graficul „*C*" prezintă situaţia comercială: stocuri materii prime şi materiale, consumul de materii prime şi materiale, producţia depozitată, producţia livrată.

Graficele *A*, *B* şi *C* se comunică din 24 în 24 de ore. Aceste situaţii le întocmeşte planul.

Semifabricatele (şi producţia finită) sînt înregistrate din oră în oră la dispeceratul automat al uzinei (la următoarele locuri de muncă: la malaxoarele Banbury se înregistrează numărul de şarje de amestecuri de cauciuc, pe coduri, la maşina de profilat benzi de rulare, la profilarea, încheierea şi vulcanizarea camerelor de aer, la maşinile de tăiat în diagonal, la calandrare, la presele de vulcanizat anvelope etc.). Transmiterea informaţiilor la conducere se face prin interfon, în fiecare dimineaţă.

Utilizarea capacităţilor de producţie şi a suprafeţelor de producţie se urmăreşte zilnic, dar se raportează lunar, tot la dispecerat.

Rebuturile şi deşeurile se transmit decadal.

Folosirea utilităţilor: curent electric, apă (răcire — încălzire), abur, aer comprimat, se urmăreşte zilnic la nivelul serviciilor de specialitate; la fel se urmăreşte şi planul de reparaţii.

La vînzări se urmăresc în special modificările esenţiale din contract.

Calitatea materiilor prime şi a producţiei finite se controlează pe loturi, iar a semifabricatelor pe şarjă de către CTC.

— Culegerea datelor de producţie, centralizate şi transmiterea lor se fac de către Serv. producţie.

— Consumurile specifice şi preţul de cost sînt cunoscute după încheierea lunii.

— Piaţa externă, tendinţele preţurilor la export nu sînt cunoscute în suficientă măsură.

— Elementele necesare fundamentării planurilor de producţie sînt studiate de către Serv. tehnic, producţie, L.C.C.A. şi plan.

— Cercetările de specialitate din străinătate sînt cunoscute în mică măsură din literatură. Documentarea se face pe baza planului tehnic al întreprinderii, planul M.T.O. şi planul de cercetare al L.C.C.A., de către o singură persoană (şi 2 traducători), la Serviciul tehnic.

— Nu se cunosc indicatorii obţinuţi de întreprinderile similare din străinătate.

— Documentele primare (fişele limită, bonurile de materiale, bonurile de predare, de lucru etc., referatele dispecerilor, şefilor de secţie) sînt prelucrate de serviciile: producţie, tehnic, contabilitate, financiar, plan, organizarea muncii în diverse formulare. Prelucrarea se face manual şi cu maşini de calcul obişnuite (adunat, înmulţit, împărţit).

Transmiterea informaţiilor descendente

Situaţiile din graficele *A*, *B* şi *C* sînt discutate în cadrul colectivului de conducere, în urma cărora se iau măsurile corespunzătoare.

Hotărîrile conducerii privind realizarea planului de producţie se transmit prin:

— defalcarea planului de producţie şi a forţei de muncă pe secţii, în scris;

— modificările tehnologice (tehnologia) se transmit prin dispoziţii tehnologice, în scris;

— în schimburile II şi III, prin înscrierea sarcinilor în caietele de tură;

— dispoziţiile se mai transmit verbal sau telefonic.

Datele din dispoziţiile tehnologice se programează la instalaţii — pe programatoare, cartele perforate (amestecare).

La Fabrica de medicamente „Sintofarm":

Transmiterea informaţiilor ascendente

Informaţiile se transmit conducerii: director, ing. şef, contabil şef, fiind concretizate astfel:

— Pentru ing. şef prin rapoartele dispecerilor de la Serv. producţiei. Aceste rapoarte cuprin date asupra producţiei, realizării planului — livrări, nerealizări de grafice situaţia intermediarilor, defecţiuni utilaje, lipsă de materii prime, lipsă de materiale, defecţiuni tehnologice, stagnări, protecţia muncii, diverse, în special din turele II şi III. Aceeaşi situaţie este întocmită şi de şefii de secţii — pe baza rapoartelor inginerilor de tură.

— Contabilul şef primeşte o situaţie a principalilor indici economico-financiari privind: producţia-marfă fabricată la preţ de cost plan (întocmită de Serv. plan), producţia-marfă vîndută, încasări în cont de decontare, plăţi din cont de decontare, disponibil în cont de decontare, împrumut restant, împrumut pe termen scurt (întocmite de Serv. financiar) şi aprovizionări cu materii prime, aprovizionări cu materiale (Serv. aprovizionare).

Situaţia calităţii materiilor prime şi a producţiei finite este întocmită de Serviciul C.T.C. şi este transmisă direct directorului.

Aceste situaţii se întocmesc zilnic, se raportează la 24 de ore şi sînt aduse la cunoştinţa directorului.

Consumul specific şi preţul de cost sînt cunoscute după încheierea lunii de fabricaţie.

Piaţa externă şi tendinţele preţurilor la export nu sînt cunoscute: indicatorii obţinuţi la întreprinderile similare din străinătate nu sînt cunoscuţi.

— Cercetările de specialitate din străinătate sînt cunoscute în mică măsură din literatură.

— Elementele necesare fundamentării planurilor de producţie se stabilesc prin planul de cooperare şi planul tehnic (cu I.C.C.F.).

— Documentele primare: fişele limită, bonurile de materiale, notele de predare, bonurile de lucru etc., sînt prelucrate de serviciile: contabilitate, financiar, plan, organizarea muncii, producţie şi tehnic.

Prelucrarea se face manual şi cu maşini de calculat.

Transmiterea informaţiilor descendente

După discutarea informaţiilor ascendente (prelucrate), în cadrul colectivului de conducere se iau măsurile corespunzătoare. Şi informaţiile descendente se transmit prin defalcarea planului de producţie pe secţii, prin note interne — la schimbări de tehnologie, verbal şi telefonic; pe registrul de rapoarte al dispecerilor — imediat — în scris.

Concluzii

Din datele de literatură prezentate, în problema informării în general şi a informării în întreprinderi în special se desprind următoarele concluzii:

Informaţiile comunicate conducătorului întreprinderii trebuie să fie: necesare, suficiente, prezentate clar, precise, elaborate la momentul oportun, rapide, exploatabile; prezentarea poate fi sub formă de tablou de bord sau grafice, care să conţină structura producţiei, financiară, vînzări şi partea administrativă.

Calitatea informaţiilor depinde de locul, de metodele de culegere, de calificarea personalului folosit şi viteza de transmitere a informaţiilor.

Calitatea informaţiilor prelucrate depinde de metodele şi mijloacele de prelucrare folosite, de durata prelucrării şi personalul utilizat.

Pentru o orientare eficace sînt necesare şi informaţii comerciale şi informaţii tehnice de specialitate.

Sistemele de informare trebuie să fie bine dimensionate şi numărul intermediarilor să fie cît mai mic.

Culegerea şi transmiterea informaţiilor trebuie să se facă de personal specializat.

Dintre sistemele utilizate, sistemele cu fişe perforate cu cîmp sînt cele mai frecvent utilizate.

Dintre sistemele manuale şi semimecanizate, cele mai frecvent utilizate în ultimii ani şi cu tendinţe de dezvoltare sînt *sistemele cu selecţie vizuală*.

Pentru situaţia actuală este preferabil să se meargă pe linia adaptării unor sisteme mai ieftine, care să poată reprezenta etape de lucru către automatizare.

Orientarea este către folosirea maşinilor electromecanice şi electronice de calcul, însă utilizarea lor ridică probleme de rentabilitate — costă mult.

Calitatea deciziilor depinde de calitatea informaţiilor prezentate conducerii întreprinderii.

Din analiza situaţiilor din întreprinderile amintite, cît şi alte întreprinderi rezultă următoarele:

Conducerile întreprinderilor se informează numai asupra problemelor privind sarcinile de plan şi desfăşurarea procesului de producţie.

În foarte multe cazuri, informaţia economică asupra diverselor aspecte ale producţiei proprii e tardivă, piaţa internă şi externă, tendinţa preţurilor la export nu sînt cunoscute în suficientă măsură.

Informaţiile asupra rezultatelor cercetărilor ştiinţifice şi tehnice care ar putea fi aplicate în întreprindere sînt slabe; literatura de specialitate se consultă insuficient.

Nu se culeg informaţii cu privire la indicatorii obţinuţi de întreprinderile similare din străinătate.

Planurile de producţie nu sînt pregătite din timp, pe bază de documentaţii.

Există paralelisme în sistemele informaţionale, datorită paralelismelor sarcinilor de serviciu.

Circuitele şi sistemele informaţionale utilizate nu sînt suficient dimensionate.

Se consideră necesară introducerea la întreprinderile etalon a unui „tablou de bord", propus de întreprindere cu direcţia generală şi avizat de colectivul central pe minister de organizare ştiinţifică a producţiei.

Pentru informaţiile de specialitate — tehnice şi economice — se propune să se dezvolte — în cadrul institutelor de cercetări departamentale sau laboratoarelor centrale de cercetare — şi să se înfiinţeze acolo unde nu există servicii de informare ştiinţifică, dotate cu personal specializat, care să editeze împreună cu C.D.I.C.P. caiete speciale cu probleme ce interesează industria, cu ultimele noutăţi cunoscute pe plan mondial, cu caracter tehnologic şi economic pentru orientarea în perspectivă.

Pentru evitarea deformării informaţiilor se propune excluderea la maximum a intermediarilor din sistemul de transmitere a informaţiilor.

Pentru rezolvarea rapidă a cererilor de informare se propune introducerea maşinilor de prelucrat informaţiile semimecanizate şi automatizate, verificate pe plan mondial.

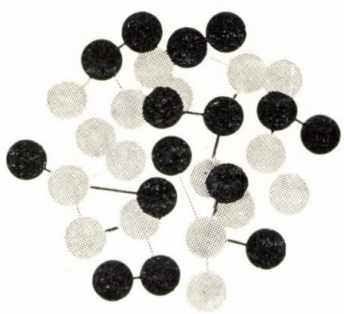
Modificările curente de tehnologie să se introducă în fabricaţie numai prin dispoziţii tehnologice scrise şi semnate.

Trebuie stabilit un sistem informaţional unitar pe scară ierarhică pînă la conducere inclusiv, trebuie stabilit indicatorii stricţi necesari fiecărei scări ierarhice — un tabel sintetic.

Pentru selecţionarea, înregistrarea şi transmiterea informaţiilor se propune ca maiştrii şi tehnicienii să aibă sarcini bine definite şi să fie pregătiţi corespunzător acestor necesităţi, în special la întreprinderile neautomatizate.

Bibliografie

1. * * * Science, Government and Information. The Responsabilities of the Technical Community and the Government in the Transfer of Information. Washington, U.S. Government Printing Office, 1963, p. 52.
2. Atanasiu, Pia. În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1965, p. 135.
3. Atanasiu, Pia. În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1966, p. 143.
4. Felblum, I. S. În: Naucino tehniceskaia informaţia, nr. 11, 1964, p. 6. Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1964, p. 416.
5. Lăzărescu, Georgeta. În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1966, p. 423.
6. Lăzărescu, Georgeta. În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1964, p. 378.
7. Stancovici, V. În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliologie, 1965, p. 247.
8. Pintilie, C. şi Stejaru, P. În: Probleme economice, XX, **4**, nr. 3, 1967.
9. Sintot, W. Comment concevoir et exploiter. Le Tableau de Bord de l'entreprise. **I**, Entreprise Moderne d'Édition, 1960, p. 18—27, 30—55.
10. Rogovoi, M. R. şi colab. În: Med. Prom. **10**, nr. 23, 1965.
11. Sintot, W. Comment concevoir et exploiter. Le Tableau de Bord de l'entreprise. **II**, Entreprise Moderne d'Édition, 1962, p. 19—77.
12. Ardoino, J. Information et communications dans les Entreprises et les Groupes de travail., 2-e édition, Les Editions d'Organisations, Paris, 1964, p. 31—52.
13. Garcia-Borras, Th. Hydrocarbon Processing. În: Petrol Refiner **4**, nr. 159, 1966.
14. * * * Teoria i practica naucinoi informaţii, nr. 3, 1966, p. 3.
15. Allen, L. A. Le métier de directeur. Les Éditions d'Organisations Paris, 1960, p. 5.
16. Chapuis, E. Guide practique du Chef. Les Éditions d'Organisations, Paris, 1965, p. 269.
17. Dunod, L. Information et la documentations de l'entreprise en matières de méthodes et de technique de gestion, Paris, 1963.
— Smith, V. High Performance Management (O metodă eficientă de conducere). În: Work Study (Anglia), **16**, nr. 7, 1967, p. 33—37.
18. * * * Institut de Sociologie de l'Université de Liège. L'Information dans l'entreprise, 1959, p. 58—72. Office Belge pour l'Accroissement de la Productivité.
19. * * * Industria chimică în al V-lea plan economic al Franţei. În: L'Usine Nouvelle nr. 47, 1965, p. 24; Documentarea tehnico-economică în industria chimică, C.D.I.C.P., nr. 13, 1966.
20. Louvier, G. Travaux et méthodes, Franţa, nr. 203, 1965, p. 19.
21. Duschemes, D. Chimie et industrie, Franţa, **90**, 1963, p. 81.
22. * * * În: Chem. Eng. **73**, nr. 143, 1966.
23. Vaida, D. Metode numerice şi tehnice de programare în informatica economică. În: Studii şi cercetări de calcul economic şi cibernetica economică, **1**, nr. 25, 1968.
24. Avramescu, A. Tendinţe în automatizarea informării şi documentării ştiinţifice. În: Studii şi cercetări de calcul economic şi cibernetica economică, **2**, nr. 5, 1968.
25. Atanasiu, P. Evoluţia metodelor de prelucrare a informaţiilor. În: Studii şi cercetări de calcul economic şi cibernetică economică, **2**, nr. 15, 1968.
26. Curigut, E. şi Bogza, M. Utilizarea staţiilor de maşini cu cartele perforate şi a calculatoarelor electronice la rezolvarea unor probleme de transport. În: Studii şi cercetări de calcul economic şi cibernetică economică, **2**, nr. 55, 1968.



H. Fürtig

SITELE MOLECULARE WOLFEN—ZEOSORB. PROPRIETĂȚILE ȘI POSIBILITĂȚILE LOR DE UTILIZARE

Zeoliții sintetici sau sitele moleculare Zeosorb-Wolfen (R.D.G.) cuprind tipurile 3A, 4A, 5A, 5AC, 5AM, 10X, 13X, 41S și 51M. Mărimea efectivă a porilor, în funcție de tip, poate fi de 3, 4, 5, 8, sau 9 Å. Aceste proprietăți deosebite se realizează prin sinteza diferitelor tipuri cristaline — tipul A și X— și a formelor cationilor.

Pentru utilizarea în practică, produsele Zeosorb-Wolfen se fabrică în formă sferică sau filiformă de mărimi diferite folosind lianți, precum și în formă de pulbere, fără liant.

În calitate de zeoliți, sitele moleculare Zeosorb-Wolfen au, în comparație cu adsorbanții obișnuiți, de exemplu, cărbune activat, gel de silice și oxizi de aluminiu activați, următoarele proprietăți remarcabile:

1. O mare capacitate de adsorbție, chiar în cazul unor presiuni parțiale joase ale materialelor adsorbante și al unor temperaturi ridicate.

2. Adsorbție selectivă a substanțelor din amestecurile cu substanțe neadsorbabile.

3. Adsorbție selectivă a substanțelor polare din amestecurile cu substanțe adsorbabile, dar cu polaritate redusă.

4. Capacitate înaltă de separare prin cromatografia de gaze pentru gazele permanente pe baza unor potențiale de adsorbție înalte.

Sitele moleculare Zeosorb — Wolfen pot fi folosite în foarte multe cazuri, în practică, ca adsorbanți selectivi.

Pornind de la proprietățile de bază ale sitelor moleculare Zeosorb pentru diferitele tipuri principale s-au dezvoltat mai multe domenii de utilizare. Cîteva exemple practice vor lămuri mai bine aceste utilizări:

1. Uscarea înaintată a gazelor și a amestecurilor de gaze, care nu conțin gaze acide, de exemplu:

aer
oxigen
ozon
hidrogen
gaze nobile
NH_3
gaze de protecție — exo și endo
metan
gaze naturale
etilenă
propilenă
gaze de cracare
bioxid de carbon ș.a.

Zeosorb 3A, 4A, 5A, 13X.

2. Uscarea înaintată a lichidelor organice și a fazelor lichide care nu conțin componente acide, de exemplu:

acetona
tetralină
cloroform
alcooli
alcani
alchene
dicloretilenă
dicloretilenă
percloretilenă
clorură de metil
aromatice
izopren
piridină
esteri
ciclohexan
fenol
stiren
freoni
distilate din petrol
ulei de transformator
ulei pentru mașini frigorifice
carburanți pentru motoare cu reacție
acizi grași
butadienă
monomeri
oxigen
acrilonitril
acetonitril
ș.a.

Zeosorb 3A, 4A, 5A, 13X.

3. Uscarea înaintată a freonilor în agregatele frigorifice cu compresoare.

Zeosorb 4A.

4. Uscarea și purificarea aerului pentru producerea de elemente constructive cu semiconductoare.

Zeosorb 4A.

5. Înlăturarea CO_2, H_2O și a hidrocarburilor din aer, în cazul lichefierii aerului la presiuni de pînă la 200 at.

Zeosorb 5AC, 13X.

6. Înlăturarea CO_2, H_2O și a compușilor cu sulf din gazele protectoare în metalurgie.

Zeosorb 5AC

7. Producerea de vid înalt și foarte înalt în instalațiile cu pompe de adsorbție și difuziune.

Zeosorb 5A.

8. Producerea de vid în recipientele tehnice izoterme.

Zeosorb 5A.

9. Separarea selectivă a *n*-alcanilor cu catena lungă C_{10} pînă la C_{20} din distilatele din petrol pentru producerea de detergenți.

Zeosorb 5AM

10. Separarea selectivă a *n*-alcanilor din domeniul C_5 pînă la C_8 din fracțiunile de benzină pentru îmbunătățirea cifrei octanice.

Zeosorb 5AM.

11. Purificarea N_2O pentru narcoză.

Zeosorb 4A, 5A.

12. Suport adsorbant pentru acceleratorii de vulcanizare și alți compuși care urmează să fie eliminați din nou abia la temperaturi mai ridicate.

Zeosorb 5A, 10X, 13X.

13. Înlăturarea compușilor de sulf, de exemplu: H_2S, CS_2, COS mercaptani ș.a. din distilatele de petrol, gaze de sinteză și dizolvanți.

Zeosorb 5A, 13X.

14. Pentru scopuri tehnice în funcție de catalizatori și suport de catalizatori: cracare, izomerizare, hidrogenare, dehidrogenare.

Zeosorb 10X, 13X.

15. Pentru scopuri de laborator și cercetări științifice: sicativi adsorbanți pentru cromatografie de gaze, adsorbanți selectivi, pentru analiza hidrocarburilor, suport pentru catalizatori și catalizatori.

Zeosorb 3A, 4A, 5A, 10X, 13X.

Forma cea mai uzuală a utilizării produselor Zeosorb-Wolfen este adsorbția dinamică din mediul în circulație. Pentru aceasta sînt necesare cel puțin două adsorbere. În timp ce primul lucrează, al doilea este în faza de regenerare. Dacă faza de regenerare durează mai mult decît faza de adsorbție, atunci este necesar un număr mai mare de adsorbere.

Mărimea granulelor trebuie să corespundă cu domeniul de utilizare. Pentru adsorbția fazelor lichide sînt adecvate granule, cu diametrul de 2—3 mm, iar pentru adsorbția fazelor gazoase cu diametrul de 2—4 mm.

Pentru o bună utilizare a masei de Zeosorb, diametrul adsorberului trebuie să fie de cel puțin 20 de ori mai mare decît diametrul granulelor; la adsorbția fazei lichide, înălțimea adsorberului trebuie să fie cel puțin tot atît de mare ca și diametrul lui, iar pentru adsorbția în fază gazoasă, cel puțin de trei ori mai mare.

Pentru atingerea unei capacități mari de străpungere a produsului adsorbit, este necesară respectarea unei anumite durate de rămînere a volumului acestuia în mediul în circulație din adsorber.

Aceasta este determinat din ecuația:

$$Z = \frac{3\,600 \cdot V \cdot K}{S}$$

în care:

Z este durata de rămînere a volumului de produs în masa de Zeosorb, în s;

V — volumul total al masei de Zeosorb, în l;

S — debitul mediu în circulație, în l/h;

K — factorul pentru volumul intergranular;

pentru granule filiforme = 0,46
pentru bile = 0,40

La același volum al adsorberului, dar la un raport foarte diferit între înălțimea adsorberului și diametrul acestuia trebuie să se ia în considerație și viteza liniară a mediului care circulă prin adsorber.

Temperatura și presiunea de lucru pot varia, la Zeosorb — Wolfen, în limite largi: temperaturi, de exemplu, de la —196°C pînă la 400°C, și presiuni de exemplu, pînă la 200 at. În cazul eliminării complete a umidității, produsele Zeosorb pot fi încălzite pentru un timp scurt și pînă la 650°C. Mediile acide sau puternic alcaline distrug însă structura acestor site moleculare.

Metoda de adsorbție statică este puțin uzuală. Ea este utilizată pentru uscarea prealabilă a dizolvanților și pentru înlăturarea umidității produselor industriale.

Toate tipurile de Zeosorb pot fi regenerate, dacă se respectă anumite condiții. La scara tehnică, regenerarea se poate face prin ridicarea temperaturii, diminuarea presiunii sau prin deplasarea cu un alt produs de adsorbție. Temperaturile de 200—300°C sînt, în majoritatea cazurilor, suficiente. Numai în cazuri speciale sînt necesare temperaturi mai ridicate. O premiză importantă pentru o regenerare protejată este aceea ca sitele moleculare Zeosorb să vină cît mai puțin în contact cu umiditatea, la temperaturi ridicate. De aceea, în timpul regenerării, este necesară, de cele mai multe ori, o spălare cu un gaz inert uscat.

Durata de utilizare, respectiv viața sitelor moleculare Zeosorb în instalațiile tehnice este, în cazul unui tratament adecuat, de circa 1—2 ani.

În instalațiile tehnice, în cazul uscării dinamice a gazelor și lichidelor, se consideră de cele mai multe ori, umidități remanente de 3 sau 5 p.p.m., drept limită superioară în mediul uscat.

Înlăturarea pe cale dinamică a CO_2 din aer se face pînă la un conținut remanent sub 3 p.p.m. În caz de necesitate, umiditatea remanentă poate fi menținută la uscare și sub 3 p.p.m.

Sitele moleculare indicate prezintă la umidități corespunzătoare presiuni parțiale a vaporilor de apă 10^{-4} Torr și mai mult modificări intense și caracteristice de culoare. Aceasta permite recunoașterea vizuală a gradului de epuizare al unui produs de uscare Zeosorb. Și aceste tipuri de Zeosorb sînt regenerabile.

În industria vidului înalt se pot obține, cu ajutorul tipurilor de produse Zeosorb, presiuni parțiale remanente de pînă la $10^{-9} \cdots 10^{-10}$ Torr. În mașinile frigorifice cu compresoare, sitele moleculare Zeosorb funcționează, fără deranjamente, de patru ani.

O largă utilizare și-a găsit și Zeosorbul 5AM în instalațiile pentru separarea *n*-alcanilor în amestecuri de hidrocarburi.

Laboratorul de cercetări anorganice al UEB Farbenfabrik ; Wolfen

▽ △ ▽

C. Ceauşelu

COMPARAŢIE ÎNTRE SISTEMELE DE AUTOMATIZARE PNEUMATICE ŞI ELECTRONICE UTILIZATE ÎN INDUSTRIA CHIMICA

Dezvoltarea rapidă a industriei în ultimul timp a fost posibilă şi datorită avîntului luat de automatizare. În urma statisticilor făcute se constată că, la nivelul anului 1965, investiţiile pentru automatizare variau între 5 şi 10%, în medie, din sumele cheltuite pentru utilajele procesului tehnologic. La unele instalaţii, această cifră a ajuns şi la 15%, iar în cazuri izolate — în care s-a realizat o instalaţie complet automatizată — valoarea investiţiilor a atins 30—35%. Sume importante se cheltuiesc şi pentru întreţinerea aparatelor de măsură şi control (AMC).

În ultimii 10—12 ani, alături de sistemul de aparate pneumatic a apărut şi cel electronic, care se dezvoltă şi concurează cu primul. Ca urmare a existenţei celor două sisteme de aparate, pneumatic şi electronic, au apărut şi anumite păreri care susţin superioritatea unuia sau a altuia. Dacă se analizează problema din punctul de vedere al unor caracteristici tehnice, al costului aparatelor, al materialelor de montaj sau al cheltuielilor de exploatare, desigur că pot apărea trăsături dominante pentru unul din sisteme.

În prezent, specialiştii din domeniul automatizărilor, preferă, indiferent de sistemul adoptat, robinetele sau clapetele cu servomotoare pneumatice, deoarece acestea sînt simple, mai robuste, asigură o reglare continuă, sînt rapide în funcţionare, se pot închide etanş, oferă protecţie antiexplozivă şi sînt mai ieftine decît cele cu servomotoare electrice [1]. Sînt întrecute în rapiditate doar de robinetele cu servomotoare electrohidraulice, care sînt însă mai complicate şi mai scumpe. În ultimul timp au apărut şi robinete cu servomotoare electrice de construcţie specială, de tip monopolar, la care cursa de închidere — deschidere se execută în 4—6 s şi care sînt comandate prin impulsuri. În acest scop este necesar ca între regulatorul analogic şi servomotorul robinetului să fie intercalat un convertor analog digital. În cazul folosirii robinetelor cu servomotor pneumatic, în sistemul electronic, este necesar să se intercaleze un convertor electropneumatic. Robinetele pneumatice au avantajul că, chiar dacă între presetupă şi tijă există o frecare ce ajunge pînă la 10% din forţa de acţionare, histerezisul nu depăşeşte 0,1%. Dacă frecarea ajunge la 30%, histerezisul creşte simţitor. În scopul înlăturării acestei dificultăţi, acolo unde este necesară o precizie ridicată a reglării, etanşarea dintre tijă şi corpul robinetului cu servomotor pneumatic este asigurată printr-un sistem de burdufuri metalice. În ceea ce priveşte organul de execuţie, se observă că robinetul cu servomotor pneumatic, în cazul folosirii aparaturii sistemului pneumatic, revine la cel mai redus cost, deoarece nu implică folosirea unui convertor. În cazul în care se cere o precizie ridicată în reglare, este necesar a ataşa un poziţioner, care scumpeşte robinetul pneumatic.

Conductele de transmitere a semnalului pneumatic, a căror lungime este sub 100 m, au o inerţie sub 1,5 s, iar poziţionerul are o constantă de timp tot de aproximativ 1,5 s. Aceste constante de timp nu influenţează în mod substanţial procesul de reglare [2]. Dacă conductele depăşesc 200 m, atunci fenomenele perturbatoare devin mai accentuate. În acest caz se pot folosi la distanţe de 100 m amplificatoare pneumatice 1:1, care micşorează constantele de timp ale conductelor. Analizînd scurgerile în conducte şi constantele lor de timp, se constată că pentru lungimi pînă la 100 m diametrele optime sînt cuprinse între 6 × 1 şi 8 × 1 mm. Pentru aceste dimensiuni, constantele de timp în cazul semnalului unificat 0,2—1 kgf/cm² oscilează în jurul valorii arătate (1,5 s).

La procesele de reglare rapide, cum sînt cele ale debitului, folosirea unui poziţioner micşorează influenţa inerţiei conductei, dar cere o mărire a domeniului de proporţionalitate (X_p) al regulatorului, în unele cazuri, pînă la 500%. Procesul este stabil, dar calitatea reglării în unele situaţii poate fi nesatisfăcătoare, deoarece durata regimului tranzitoriu nu poate fi acceptat [3, 4].

Eliminînd poziţionerul, circuitul de reglare este stabil chiar pentru un X_p mai mic; calitatea regimului

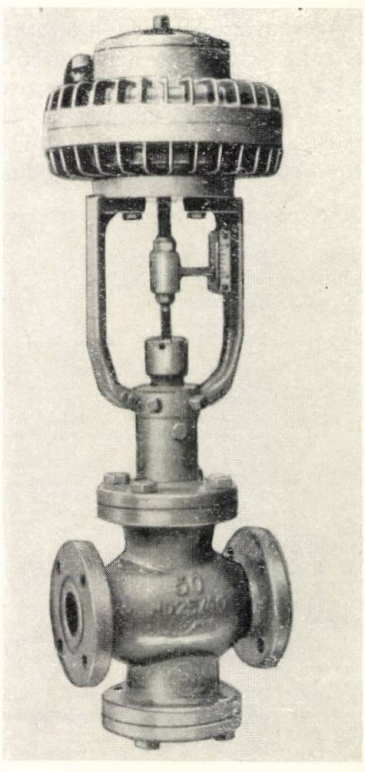


Fig. 1. Robinet cu servomotor electric comandat prin impulsuri.

tranzitoriu este însă sub orice critică, deoarece amplitudinea oscilațiilor descrește lent și într-un timp îndelungat (fig. 2).

Pentru sistemul electronic, inerția circuitelor de transmitere a semnalului este practic nulă; este necesar să se introducă în circuit un convertor electropneumatic și uneori și un poziționer, ale căror erori se adaugă la cele ale celorlalte elemente.

Aparatura sistemului electronic se încadrează în clasa de precizie 0,25%, față de 0,5% la sistemul pneumatic. Acest avantaj nu este semnificativ, deoarece el poate fi anulat de fenomenele perturbatoare caracteristice procesului care are loc în obiectul reglat. Precizia sporită este de recomandat în special în cazul introducerii unui calculator electronic în proces sau pentru determinarea bilanțurilor de materii prime și produse finite.

La regulatoarele sistemului electronic, domeniul de proporționalitate poate fi de 1 000%, față de 500% la cele pneumatice. În cea mai mare parte a proceselor industriale, valoarea lui X_p de 500% este suficientă.

Aparatele sistemului electronic se acordează mai greu în exploatare decît cele ale sistemului pneumatic; în plus, sînt mult mai sensibile la șocuri, vibrații, temperatură, sînt mai complicate și sînt însușite mai greu de personalul de exploatare.

Repetabilitatea sistemului electronic este de 0,1%, față de 0,5% la cel pneumatic; această diferență nu este importantă și ambele valori sînt admisibile pentru procesele industriale obișnuite [5, 6].

Din studiile experimentale efectuate și din diagramele ridicate se constată că efectul diferențial (D) al regulatorului are o mai mare influență în circuitele de reglare electronice, ducînd la suprareglări mai mici și amortizări într-un timp mai scurt [7, 8, 9].

În figurile 3 și 4 se vede influența efectului diferențial (D) la un sistem de reglare electronic și la unul pneumatic.

Acest avantaj nu justifică, totuși, folosirea sistemului electronic, care este mai scump decît cel pneumatic.

La procesele lente, folosirea unui regulator cu efect D aduce o îmbunătățire a regimului dinamic pentru ambele sisteme, iar influența constantelor de timp a conductelor și a organului de reglare nu determină înrăutățiri substanțiale ale regimului dinamic. În cazul proceselor rapide s-a observat că pentru ambele sisteme efectul D nu aduce o îmbunătățire importantă față de efectul PI.

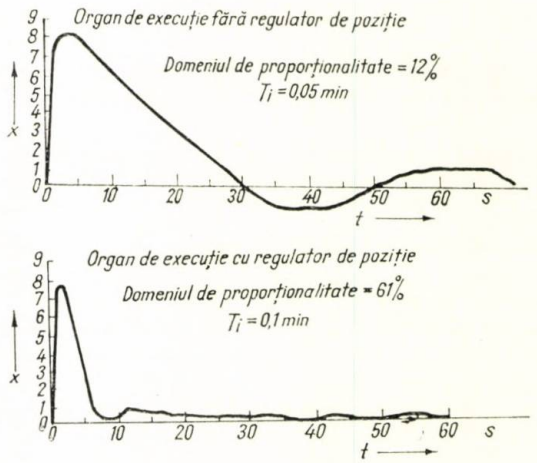


Fig. 2. Comportarea unui regulator pneumatic într-un circuit de reglare rapidă (între regulator și organul de execuție există o conductă de 200 m).

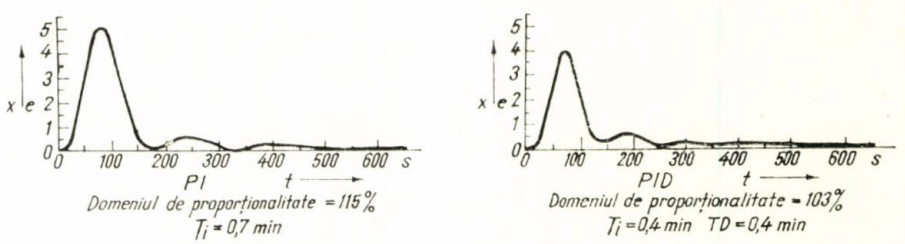
În cazul sistemului pneumatic, montarea regulatorului în cîmp, lîngă organul de reglare, elimină influența inerției date de conductele pneumatice prea lungi.

Pentru procese foarte rapide, care sînt însă destul de rare în industrie, folosirea unui robinet cu servomotor electrohidraulic, a cărui viteză de răspuns este de aproximativ 10 ori mai mare decît a celui pneumatic și la care constanta de timp este de 0,1 s (0,5—3 s la cel pneumatic), va asigura un regim dinamic mult mai bun pentru sistemul electronic, comparativ cu cel pneumatic.

Față de sistemul pneumatic, sistemul electronic este mai precis datorită unui histerezis mai mic.

De asemenea, sistemul electronic se mai caracterizează printr-o inerție mai mică atît a aparatelor, cît și a circuitelor de transmitere a semnalelor.

Fig. 3. Influența efectului D la un circuit de reglare electronic.



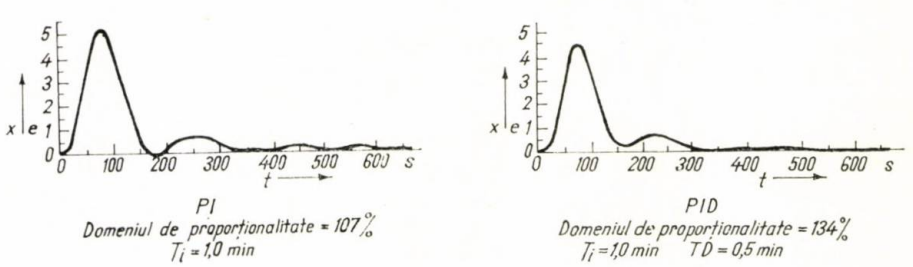


Fig. 4. Influența efectului D la un circuit de reglare pneumatic cu conducte de transmitere a semnalului practic lipsite de inerție.

Pentru procesele industriale existente în prezent, analizînd caracteristicile tehnice ale celor două sisteme, nu se poate spune că unul din ele se detașază net și deci este de preferat. Se poate afirma, însă, cu precizie, că în cazul folosirii unui calculator electronic digital, fie pentru centralizări de date fie pentru conducerea procesului, aparatura electronică este cea mai indicată. Dacă se ține seama că în ultimul timp au fost realizate servomotoare electrice simple și robuste, care se pot comanda prin impulsuri (fig. 1) asigurînd deplasarea organului de reglare în mod continuu și cu viteze asemănătoare cu ale robinetului de reglare cu servomotor pneumatic, și cunoscînd că aceste servomotoare electrice pot fi și în execuție, ,,Ex'', atunci sistemul electronic devine comparabil și ca preț cu sistemul pneumatic, dacă se folosește cu un calculator electronic și rămîne singurul care trebuie admis fără rezervă. În cazul utilizării unui calculator electronic, sistemul pneumatic este mai puțin indicat, deoarece necesită utilizarea a doi convertori, de intrare și ieșire din calculator, fiecare dintre ei avînd o eroare de 0,25%, care se adaugă la cea a celorlalte elemente; în plus, valoarea aparaturii se mărește [10].

În situația existentă în prezent și în viitorul apropiat, se constată din analiza proceselor industriale că numai pentru aproximativ 10% din cazuri este indicat să se folosească aparatura electronică, cerută fie de lungimea circuitelor, fie de necesitatea reglării unor procese rapide, fie de necesitatea utilizării unui calculator. În cazul unor procese cu accentuat pericol de explozie trebuie să se folosească aparatură în execuție ,,Ex'' pentru clasa de explozie corespunzătoare (acest tip de aparatură este mai scumpă) sau, dacă nu există, să se combine cu aparate ale sistemului pneumatic.

În privința exploatării aparatelor din sistemele electronic și pneumatic s-au intreprins studii care au ajuns la unele rezultate interesante. Deși nu toți autorii sînt de acord cu toate concluziile ce se desprind din unul din studiile documentate întocmite de specialiștii firmei Du Pont, [11] totuși, materialul prezentat este foarte util și cuprinde multe elemente asupra cărora părerile nu mai sînt împărțite.

De la început se poate afirma că sistemul electronic este indicat în cazul instalațiilor repartizate pe suprafețe mari și pentru care este necesar un control centralizat. Afirmația că aparatura electronică este mai ieftină decît cea pneumatică nu este întemeiată, deoarece practica arată contrariul. De asemenea, precizarea că din personalul de exploatare chestionat în proporție de 4:1 au preferat sistemul electronic este și ea discutabilă, deoarece, în general, din practică se știe că operatorii pneumatiști se formează într-un timp mai scurt decît cei electroniști.

În studiul întocmit s-au luat 904 aparate electronice și 523 pneumatice. S-au considerat numai aparatele care în ambele sisteme au aceeași funcție, eliminîndu-se cele care sînt comune ambelor sisteme, cum sînt de exemplu, robinetele pneumatice de reglare. Exploatarea aparatelor analizate s-a făcut de același personal specializat pentru ambele sisteme. Au fost analizate: transmiterea de presiune, presiunea diferențială, regulatoare, aparate indicatoare, înregistratoare și unele tipuri de convertoare. Din tabela 1 se observă că în privința reparațiilor sistemul electronic are un ușor avantaj atît în ceea ce privește siguranța cît și timpul de lucru pentru fiecare aparat. Asupra siguranței în funcționare, însă, alți autori [10] arată că numai aparatura pneumatică poate depăși indicele de utilizare cerut în prezent calculatoarelor (99—99,5% corespunde unei opriri de 80, respectiv 40 de ore pe an) și cu o funcționare fără deranjamente între 200 și 1500 de ore. Siguranța în funcționare a celor două sisteme trebuie prezentată și sub alt aspect. Sistemul pneumatic este ceva mai sigur atît prin construcția sa, cît și prin instalația de alimentare cu aer comprimat. Vasele tampon asigură o rezervă de aer pînă la punerea în funcțiune a compresorului de rezervă, antrenat de o altă sursă de energie decît acea care servea la antrenarea compresoarelor de lucru [12]. Instalațiile cu aparatură electronică nu au avut un sistem de alimentare de siguranță. În prezent aparatura electronică din instalații este prevăzută cu o sursă de energie auxiliară, care poate fi un generator antrenat de un motor cu ardere internă sau o baterie de acumulatoare cu convertizoarele necesare obținerii curentului alternativ. Mulți constructori de aparate vor să încorporeze o baterie de acumulatoare argint — zinc la noile aparate electronice, capabilă să asigure o funcționare de aproximativ 30 min.

Tabela 1

DATE PRIVIND REPARAȚIA APARATELOR

	Sistemul	
	electronic	pneumatic
Numărul total al aparatelor analizate	904	523
Aparate reparate	706	439
Aparate nereparate	198	84
Număr de reparații	1 272	828
Ore de lucru totale	1 888	1 231
Număr de reparații pentru fiecare aparat	1,41	1,58
Numărul de ore consumat pentru fiecare aparat	2,66	2,80

Analizînd reparațiile sub un alt aspect, se constată că aparatura electronică cere un număr mai mic de ore de lucru pentru fiecare reparație, și anume 1,44 față de 1,64 ore/reparație necesare la sistemul pneumatic. De asemenea s-a mai constatat că 72,4% din reparațiile aparatelor electronice pot fi efectuate în timp de o oră, pe cînd din sistemul pneumatic numai 53,8% din reparații au putut fi efectuate în același interval de timp.

Din figura 5 se poate observa că 42,8% din aparatele electronice au putut fi puse în funcțiune după o intervenție ce a durat o oră în timp ce din cele pneumatice numai 31,9% au putut fi reparate în același interval de timp. Acest lucru este posibil în măsura în care se dispune pentru sistemul electronic de circuite sau blocuri tranzistorizate de rezervă care pot fi ușor înlocuite.

Analizîndu-se cheltuielile de reparație, acestea au fost: 196 lei/aparat și an pentru sistemul pneumatic și 126 lei/aparat și an pentru sistemul electronic [11]. Diferența pare destul de mare, dar, așa cum se va putea constata, ea nu este comparabilă cu diferența de preț a investiției. Deși prețurile pieselor de rezervă diferă de la o firmă la alta, se observă că materialele

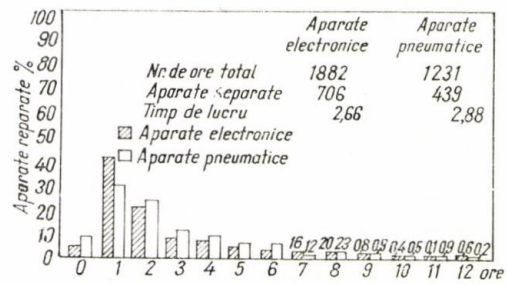


Fig. 5. Distribuția aparatelor reparate în funcție de timpul utilizat pentru fiecare aparat.

necesare reparației pentru aparatura electronică au o valoare de numai 40% din materialele necesare reparației aparatelor pneumatice, costul manoperei fiind sensibil același pentru ambele sisteme. În urma reparării și reetalonării aparatelor (220 de etalonări la aparatele electronice și 119 etalonări la aparatele pneumatice), s-a constatat că eroarea medie găsită la aparatele electronice este de 2,3%, în timp ce la cele pneumatice a fost de 3,3%. Repartizate pe aparate, s-au obținut următoarele date: 64% din aparatele electronice au avut eroare sub 1%, în timp ce din cele pneumatice numai 48,3% s-au înscris în această limită.

Concluzia ce se desprinde este că aparatele electronice sînt mai puțin sensibile la modificarea preciziei la reetalonări decît cele pneumatice. Explicarea acestei situații este următoarea. Aparatura electronică fiind în general mai precisă decît cea pneumatică (se ajunge la 0,25% față de 0,5% la sistemul pneumatic), este de așteptat ca și la reetalonare diferența de precizie să se mențină, și în acest caz ambele sisteme să aibă aproximativ aceeași comportare privind precizia. Analizîndu-se în exploatare defecțiunile survenite, s-a constatat că la sistemul pneumatic 80 % se datoresc folosirii unui aer instrumental necorespunzător. Utilizarea unui aer comprimat de calitate (lipsit de praf, ulei, iar umiditatea corespunzătoare unui punct de rouă a cărui temperatură să fie cu aproximativ 10°C mai mică decît temperatura minimă locală) nu este urmărită continuu în exploatare și din această cauză precizia aparatelor scade, iar uneori ele încetează de a mai funcționa. La aparatele electronice, defecțiunile se datoresc șocurilor, vibrațiilor și temperaturii ridicate la care se expun uneori aparatele în timpul transportului, montajului și chiar în exploatare; de asemenea, ele mai apar ca urmare a deteriorării cablurilor sau a deteriorării conexiunilor, ce apar în special în regiuni cu climat umed.

A fost consultat și personalul de exploatare, care a completat un chestionar care cuprindea 10 întrebări privind preferințele, precum și comportarea caracteristicilor tehnice ale celor două sisteme; dintre aceștia, 29 de mecanici au fost pregătiți inițial ca pneumatiști și ulterior, ca electroniști.

Răspunsurile la această consultare se pot cristaliza astfel: aparatura electronică se etalonează mai ușor, se poate repara într-un timp mai scurt datorită subansamblurilor care pot fi ușor înlocuite, asigurînd o mai bună reglare a procesului. Din răspunsurile la chestionar s-a constatat că în medie 60% din personalul de exploatare preferă aparatura electronică, 16% pe cea pneumatică și 24% au fost nedecișii. Aceste concluzii pot fi considerate informative și nu pot fi absolutizate, deoarece preferințele personalului de exploatare pot diferi de la o instalație la alta în funcție de mai mulți factori.

După experiența altor întreprinderi care, de asemenea au avut în exploatare ambele sisteme [13], personalul de exploatare a preferat aparatura pneumatică, care poate fi însușită într-un timp de patru ori mai scurt decît cea electronică. S-a constatat că este necesar un număr de minimum 50 de ore pentru a instrui pe operatorii pneumatiști ca electroniști.

Din cele prezentate se observă că preferințele sînt diferite și variază de la fabrică la fabrică, în funcție de interesul personalului de conducere și al operatorilor de a-și însuși un sistem sau altul. În general, foarte mulți au rezerve față de aparatura electronică pe care nu o cunosc suficient, avînd impresia că este foarte complicată.

Din analiza costului reparației aparatelor celor două sisteme se pot obține unele date care vor putea fi comparate cu cheltuielile necesare procurării aparatelor. Dacă se consideră că repararea unui aparat pneumatic este mai scumpă cu 70 lei/aparat/an față de un aparat similar electronic, pentru o instalație ce are 100 de circuite de reglare (aproximativ 500 de aparate și elemente de automatizare), reparația aparaturii pneumatice va costa cu aproximativ 35 000 de lei mai mult pe an. Această diferență de preț comparată cu cea rezultată din achiziționarea aparatelor va oferi o imagine mai clară asupra problemei economice privind cele două sisteme.

În urma analizei exploatării celor două sisteme, se pot desprinde următoarele concluzii mai importante:

a. În general, aparatura electronică a funcționat satisfăcător, în comparație cu cea pneumatică.

b. Aparatura electronică asigură o reglare mulțumitoare a proceselor, la fel ca și cea pneumatică.

c. Aparatura electronică a avut mai puține defecțiuni decît cea pneumatică.

d. Costul întreținerii este ceva mai redus pentru sistemul electronic.

e. Sistemul electronic este cel puțin la fel de sigur ca și cel pneumatic.

f. După reparații, precizia sistemului electronic scade mai puțin decît a celui pneumatic.

g. Aparatele electronice se pare că se pot repara ceva mai ușor, în ciuda circuitelor complicate, datorită tehnicii blocurilor funcționale ușor înlocuibile.

În afara performanțelor de ordin tehnic este util ca aparatele celor două sisteme să fie analizate și în privința costurilor, atît ale lor, cît și ale materialelor de montaj care asigură legăturile pentru funcționarea circuitelor de măsură și reglare. Cu ajutorul a cîtorva exemple se va putea obține o imagine și asupra acestor valori.

Într-un prim studiu [14], s-au luat din fiecare sistem numai aparatele care nu intervin și în celălalt. Pentru sistemul pneumatic nu s-a luat nici un aparat electronic. S-au considerat aparate miniaturizate și cu semnale unificate. S-au comparat numai aparatele care au corespondență în cele două sisteme. Nu au fost analizate robinetele de reglare pneumatice, care sînt

comune ambelor sisteme. Trebuie menționat însă că în cazul sistemului electronic, folosirea convertorului electro-pneumatic scumpește organul de reglare cu aproximativ 4 000 lei. Nu au fost incluse în analiză aparatele indicatoare și înregistratoare de temperatură, electrice sau electronice, care au o mare răspîndire și sînt utilizate și în cazul instalațiilor cu aparatură pneumatică. Nu au mai fost analizate aparatele speciale, care există numai în varianta electronică, cum ar fi analizoarele de gaze, conductometrele, *p*H-metrele etc. S-au ales trei furnizori, valorile aparatelor fiind indicate în tabelele 2 și 3. Din ele se observă că, pentru 100 de circuite de reglare, valoarea în varianta pneumatică a fost de 1 740 600 de lei, iar în varianta electronică 2 739 500 de lei. Diferența de preț este de 998 900 de lei. Din aceste date se constată că pentru analiza efectuată, sistemul electronic este cu aproximativ 57% mai scump decît cel pneumatic, sau costul celui pneumatic este de 64% din cel electronic.

Dacă se consideră toate aparatele necesare unei instalații (inclusiv cele comune sau existente numai în una din variante), se constată că instalația în varianta electronică (în principal) este mai scumpă cu aproximativ 25% decît soluția cu aparatură pneumatică în principal. Valorile indicate pot fi verificate și printr-un al doilea exemplu, în care au fost evaluate numai aparatele, fără materiale, însă au fost luate în considerație toate aparatele necesare punerii în funcțiune a instalației, în variantele pneumatic majoritar și electronic majoritar, incluzîndu-se și robinetele de reglare pneumatice. Aparatele considerate sînt pentru o fabrică de sodă calcinată, sodă caustică și bicarbonat tehnic. Au fost incluse aparate de măsură și reglare pentru temperatură, presiune, nivel, debit, densitate, analizoare de CO_2, *p*H și conductibilitate. Au fost analizate valorile a patru furnituri, în ambele variante, totalurile și diferențele fiind prezentate în tabela 4.

Acest exemplu confirmă unul dintre rezultatele exemplului anterior în care se evalua întreaga investiție în aparate. Din tabela 4 se observă că echiparea instalației cu aparatură electronică în principal este mai scumpă cu aproximativ 23% (25% în exemplul anterior) decît varianta pneumatică. Datorită valorii mari a investiției, deși diferența în % nu pare mare, diferențele în valoare absolută sînt importante (în medie 1 500 000 lei) și nu pot fi neglijate.

Economiile obținute la reparații la sistemul electronic față de cel pneumatic nu pot fi compensate de diferențele de investiții. Considerînd economiile realizate la reparații pentru sistemul electronic, pe timp de un an, în ipoteza că există în exploatare 100 de circuite de reglare, s-a arătat într-un exemplu anterior că, ele sînt de aproximativ 35 000 de lei. Din tabela 3, tot pentru 100 de circuite de reglare, diferența de preț este de 998 900 de lei în favoarea sistemului pneumatic.

Se constată că abia în 28 de ani economia obținută în reparații la sistemul electronic ar egala economia de investiții ce favorizează sistemul pneumatic. Se știe că „viața" aparatelor în instalații este de maxi-

Tabela 2

COSTUL COMPARATIV PENTRU UNELE APARATE DE MĂSURĂ ȘI REGLARE, ÎN LEI

Aparate	Furnitura 1		Furnitura 2		Furnitura 3	
	pneumatic-electronic		pneumatic-electrionic		pneumatic-electronic	
Transmitere de:						
Debit	5 200	9 100	6 800	9 100	5 200	9 500
Presiune	3 100	8 800	2 800	7 400	3 060	7 060
Temperatură	5 000	8 300	4 000	8 000	4 500	8 380
Nivel	5 200	8 800	6 800	9 100	5 200	9 500
Aparate secundare:						
Indicatoare	4 000	6 200	4 200	5 200	4 740	8 700
Inregistratoare	6 200	8 300	6 200	10 400	6 280	9 700
Regulatoare:						
Efect P	8 010 + 2 600	8 010 + 1 200	2 900 + 2 600	4 200 + 4 200	3 420 + 2 620	4 000 + 3 800
Efect PI	8 010 + 3 300	9 400 + 1 200	2 900 + 3 300	4 200 + 4 300	3 420 + 3 300	4 000 + 4 000
Efect PID	8 010 + 4 400	9 900 + 1 200	2 900 + 4 500	4 200 + 5 900	3 420 + 4 520	4 000 + 5 500

Tabela 3

VALORILE MEDII PENTRU CIRCUITE DE REGLARE, ÎN LEI

Circuite	Furnitura 1		Furnitura 2		Furnitura 3	
	pneumatic	electronic	pneumatic	electronic	pneumatic	electronic
40 circuite de reglare de debit	744 000	1 120 000	768 000	1 120 000	700 800	1 088 000
25 circuite de reglare de temperatură	340 500	692 500	382 000	657 500	468 000	689 500
25 circuite de reglare presiune	437 000	692 500	440 000	712 500	401 500	619 000
10 circuite de reglare nivel	166 000	277 000	192 000	278 000	182 000	272 000
Costul total pentru 100 de circuite de reglare	1 687 500	2 782 000	1 782 000	2 768 000	1 752 300	2 668 500

Costul mediu pentru 100 de circuite de reglare	Pneumatic	1 740 600
	Electronic	2 739 500

Tabela 4

VALORILE TOTALE ALE INSTALAȚIEI DE AUTOMATIZARE PENTRU O FABRICĂ DE SODĂ, ÎN VARIANTELE PNEUMATIC ȘI ELECTRONIC, ÎN LEI

Furnitura	Variantele		Diferențe de preț	Electronic mai scump ca pneumatic, %
	pneumatic	electronic		
A	7 400 000	8 518 000	1 118 000	15
B	6 700 000	8 216 000	1 516 000	22,7
C	7 640 000	9 531 000	1 891 000	25
D	7 408 000	8 878 000	1 468 000	20

mum 10—15 ani. Rezultă că cel mai important factor este economicitatea investiției, aceasta constituind unul dintre motivele pentru care preferințele pentru sistemul pneumatic sînt în prezent încă foarte mari.

Sînt numeroase exemplele cînd în centralele de forță cu puteri pînă la 250 MW se folosește aparatură pneumatică [16]. Motivele acestei preferințe sînt: aparatura pneumatică este mai ieftină, mai ușor de întreținut, mai sigură în funcționare (aparatura pneumatică ajunge la un indice de utilizare mai mare de 99,5%, cerut calculatoarelor electronice). Sistemul pneumatic în exploatare nu se defectează brusc, așa cum este posibil la cel electronic în cazul deteriorării unor piese; de asemenea, la căderea energiei electrice care duce la oprirea compresoarelor, la sistemul pneumatic există rezervoare tampon care mai asigură funcționarea cel puțin 15 min, timp în care se pot face manevrele necesare de siguranță. Pentru instalații termice cu puteri mai mari de 250 MW se preferă sistemul electronic datorită liniilor de transmitere a semnalelor mai lungi și perspectivelor de a folosi un datalogger sau un calculator electronic pentru proces. Pentru punctele importante se iau măsuri de dublare sau chiar triplare a aparatelor și circuitelor de protecție, în scopul obținerii unei siguranțe sporite în exploatare.

După examinarea costului aparatelor din cele două sisteme, este indicat să se examineze și valoarea instalațiilor auxiliare aferente fiecărui sistem, în scopul de a se constata dacă acestea reduc sau măresc diferența de preț existentă pentru aparate. Montajul aparatelor la tablou și a celor din cîmp cere un același timp, iar elementele auxiliare pentru uscarea și filtrarea aerului au costuri similare cu alimentatoarele pentru tensiune stabilizată necesare sistemului electronic.

Folosirea polituburilor la sistemul pneumatic face ca liniile de transmitere a semnalelor, la ambele sisteme, să aibă costuri întrucîtva egale atît ca manoperă, cît și ca material pentru distanțe pînă la 70—80 m. Pentru distanțe pînă la 150 m, montajul cablurilor costă cu aproximativ 12% mai puțin decît cel al polituburilor. Pentru lungimi de 180—200 m montarea cablurilor este cu aproximativ 15% mai economică decît a polituburilor. În marea majoritate a instalațiilor, însă, distanțele între elementele circuitelor de măsură sau reglare nu depășesc 70—80 m și deci pentru ambele sisteme costul materialelor de montaj este aproximativ același.

Pentru execuția tablourilor, la sistemul electronic se poate conta pe o economie de aproximativ 12% în situația în care se folosește o cameră pentru controlul centralizat [12].

În privința acordării aparatelor, la sistemul pneumatic se poate conta pe un timp de sub o oră pentru fiecare aparat. La sistemul electronic, timpul este de trei — patru ori mai mare, deoarece trebuie să se facă acordarea întregului circuit de reglare.

În prezent, calculatoarele pentru reglarea proceselor sînt introduse tot mai mult în industrie și, după unii autori, datorită acestui lucru, în următorii 5—10 ani sistemul electronic va avea cea mai mare pondere, mai ales dacă întreaga aparatură va avea siguranța intrinsecă pentru mediile „Ex" [15, 17].

Se afirmă că mărirea producției cu 5%, în unele instalații din industria petrolieră, echipate cu calculatoare, s-ar datora acestora. În anul 1965, în luna martie existau pe glob aproximativ 565 de calculatoare pentru proces. Din diagrama figurii 6 extrapolînd, se poate observa că după 1,5 ani, la mijlocul anului 1966, s-a ajuns la aproximativ 900 de calculatoare pentru proces, avînd o creștere de 50% în numai un an și jumătate.

Nu trebuie uitat faptul că nu în toate instalațiile este economic a introduce un calculator, și în aceste cazuri sistemul pneumatic, datorită economicității, simplității și robusteții va continua să existe încă mult timp. În cazul cînd se întrevede utilizarea unui calculator în primii 10 ani de la punerea în funcțiune a unei instalații este necesar să se echipeze instalația cu aparatură electronică. Utilizarea celor doi convertori în cazul sistemului pneumatic (menționați în lucrare) în afara micșorării preciziei instalației și a complicării ei, o mai și scumpește deoarece prețul fiecărui convertor este de cel puțin 4—5 000 de lei.

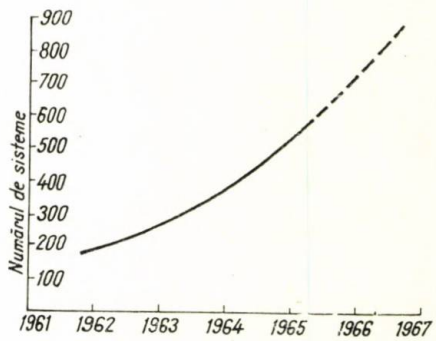


Fig. 6. Tendința dezvoltării pe scară mondială a calculatoarelor pentru conducerea proceselor industriale.

Tabela 5

TABELĂ COMPARATIVĂ CU PRINCIPALII FACTORI CARACTERISTICI, TEHNICI ŞI ECONOMICI, PENTRU SISTEMUL ELECTRONIC ŞI PNEUMATIC

Nr. crt	Factorii	Sistemul	
		electronic	pneumatic
1	Cost cu mult mai redus al aparatelor		×
2	Cost mai redus al instalaţiei (aparate şi materiale de montaj)		×
3	Costul verificării, al controlului final şi al punerii în funcţiune mai redus		×
4	Uşurinţa asimilării de personalul de exploatare		×
5	Exploatare mai uşoară		×
6	Robusteţe, simplitate, rezistenţă la şocuri, vibraţii, schimbări bruşte de sarcină, temperatură		×
7	Siguranţă pentru toate categoriile „Ex"		×
8	Siguranţă în funcţionare pentru medii normale	×	×
9	Costul materialelor de montaj pentru distanţe pînă la 80 m	×	×
10	Costul materialelor de montaj mai redus pentru distanţa peste 80 m Costul montajului legăturilor în panou mai redus	×	
11	Costul reparaţiilor mai scăzut	×	
12	Precizie mai bună	×	
13	Viteză de răspuns mai mare	×	
14	Repetabilitate superioară Histerezis mai mic	×	
15	Caracteristici dinamice ceva mai bune	×	
16	Transmisie la mare distanţă cu mică inerţie	×	
17	Compatibil cu folosirea calculatoarelor electronice Recomandabil dacă ele se montează în următorii 10 ani de la punerea în funcţiune a instalaţiei	×	

Concluzii

Din examinarea elementelor mai importante prezentate se poate întocmi o tabelă comparativă cu date calitative, care să permită alegerea unuia dintre cele două sisteme în funcţie de performanţele sau elementele economice care interesează [1, 11, 12, 18].

Se remarcă că nu toţi factorii indicaţi în tabela 5 au aceeaşi pondere şi deci pentru a preferea un sistem sau altul trebuie făcută o analiză amănunţită a tuturor acestor factori.

În general, pentru mici instalaţii, la care nu există o sursă de aer comprimat, în care sînt foarte puţine circuite de reglare şi nu există pericol de explozie, este de preferat aparatura electrică şi electronică, deoarece instalaţia de automatizare în această variantă va fi mai ieftină decît cea pneumatică.

Pentru instalaţii mijlocii şi chiar de mari dimensiuni la care nu se întrevede utilizarea unui calculator în următorii 10 ani, în care distanţele de transmitere a semnalelor nu depăşesc 80—100 m sau în care există un mare pericol de explozie, aparatura pneumatică este de preferat.

Pentru instalaţiile răspîndite pe mari suprafeţe şi pentru care este necesar să existe un control centralizat sau la instalaţiile la care urmează a se introduce un centralizator de date sau un calculator electronic, este recomandabil a alege sistemul electronic.

Din materialul prezentat se observă că nu se poate stabili superioritatea netă a unuia din sisteme şi nici nu se pot da reţete ci numai recomandări. Alegerea se va face în toate cazurile analizînd toţi factorii enumeraţi, pentru a putea fixa sistemul cel mai potrivit pentru scopul urmărit şi instalaţia prezentă avînd în permanenţă grijă ca investiţia care se face să aibă o eficienţă economică cît mai ridicată.

Bibliografie

1. Hengst, K. Vergleichende Betrachtungen zwischen Elektronik und Pneumatik bei der Regelung in einfachem Regelkreis. În: Regelungstechnik-Zeitschrift für Stevern, Regel und Automatisieren, 10 Jahrgang, nr. **9**, sept. 1962, p. 386—392.
2. Boyd, D. M., Why Electronic Process Control. În: ISA Journal. 1954, p. 16—19.
3. Boyd, D. M. The Effect of Hysteresis on derivative control. În: ISA Journal, nr. **4**, 1957, p. 136—140.
4. Ziegler, J. G. şi Nichols, N. B. Electronik Flow Control. În: ISA Journal nr. **6**, 1953, p. 58—63.
5. Murill, W. P. şi Smith, L. C. Controllers — Set them Right., În: Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, **45**, nr. 2, 1966 p. 115—124.
6. Oldenburg, R. C. şi Sartorius, H. The Dynamics of Automatic Controls, New-York, The American Society of Mechanical Engineers, 1948, p. 276.
7. Hougen, J. O. Experiences and Experiments with Process Dynamics. În: Chemical Engineering Progress Monography, 1964, Series 60, nr. 4.
8. Raven, F. Automatic Control Enginneering, New-York 1961, Mc. Graw-Hill Book Co. Inc.
9. Coldwell, W. L. Generating Control Functions Pneumaticaly În: Control Engineering, sept. 1954.
10. Hornor, H. J. Instrument-developement whose responsability. În: Chemical Engineering, **12**, Iunie 7, 1965, p. 157—160.
11. De Lancey, M. M. A chemical Company's Survey Gives Edge to Electronic Instruments. În: Control Engineering, **8**, nr. 10 oct. 1964, p. 82—84.
12. Palmer, O. J., Which: Air or Electric Instruments. În: Hidrocarbon Processing and Petroleum Refiner, **44**, nr. 5, 1965, p. 238—244.
13. *** Pneumatische oder Elektrische Gerate. În: Chemische Technik, **17**, nr. 10, oct. 1965, p. 629—630.
14. *** Strumentazione electronica o pneumatica. În: Misura e regolazione, **II**, nr. 1, feb. 1966, p. 1—10. Kent—Tieghi—Milano.
15. Smith, C. W. Instrumentation the Next Ten Years. În: Chemical and Process Engineering, **46**, iul., 1965.
16. Li Yung, Electronic or Pneumatic Control in Power Stations, În: Electrical Review, **176**, nr. 15, 9 apr. 1965, p. 554—555.
17. Ryback, T. B. M. Computers in Process Control. În: Chemical and Process Engineering, **46**, nr. 7, iul. 1965, p. 357—360.
18. Considine, M. D. What lies, ahead in Process Control. În: Chem. Eng. **12**, nr. 7, 1965, nr. 12, p. 142—156.

W. Kraft

PROBLEME ACTUALE ALE CALCULAȚIEI PREȚULUI DE COST AL PRODUCȚIEI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Prețul de cost al producției constituie unul dintre principalii indicatori ai activității economice desfășurate în fiecare întreprindere, în decursul unei perioade. Nivelul lui caracterizează în mod sintetic aspectele multilaterale ale acestei activități, întrucît apare influențat, în ultimă instanță, de condițiile tehnice și organizatorice ale desfășurării procesului de producție și de muncă în ansamblu.

În cadrul întreprinderilor chimice, prețul de cost al producției reflectă și include atît mărimea unor cheltuieli generate de tehnologia de fabricație (consumul de materii prime, semifabricate, utilități, manoperă etc.), cît și o serie de cheltuieli provocate de desfășurarea procesului de producție în totalitatea sa (cheltuieli ocazionate de aprovizionare și stocare, conducere și administrare etc.). Prin calcularea prețului de cost pentru fiecare produs obținut în întreprindere, cheltuielile de producție apar localizate și mai ales legate, direct sau indirect, de condițiile proprii fabricației și livrării produsului respectiv.

Calculația prețului de cost al producției în întreprinderile chimice se bazează pe determinarea și evidențierea cît mai exactă a cheltuielilor ce revin pe unitatea de produs obținută. Prin calculația prețului de cost se urmărește să se caracterizeze și să se reliefeze, de-a lungul fiecărei perioade, rezultatele eforturilor depuse și al acțiunilor întreprinse de colectivele de muncă, în direcția folosirii cît mai raționale a resurselor materiale și de forțe de muncă; aceste rezultate reflectă și concretizează reducerea sistematică a nivelului cheltuielilor de producție și, implicit, îmbunătățirea nivelului activității economico-productive desfășurate în întreprindere.

În practica economică, tehnica de calculație a prețului de cost al producției ridică unele probleme legate de aspectele diferențiate și specifice fabricației fiecărui produs. Avînd în vedere faptul că prețul de cost poate — și trebuie — să intervină în toate determinările prin care se reliefează eficiența economică a fabricației produselor, în cele ce urmează se sintetizează (și se exemplifică) cîteva aspecte ale calculației prețului de cost.

În cadrul întreprinderilor din industria chimică, activitatea tehnico-productivă desfășurată în diferite secții și sectoare apare complexă și se concretizează de obicei într-o gamă largă de produse. Nomenclatorul de produse obținute, precum și particularitățile fabricației acestora determină specificul calculației prețului de cost și, respectiv, specificul evidenței cheltuielilor de producție. Sub acest aspect se pot diferenția și reliefa:

— condiții de *fabricație distinctă* a produselor, pe baza unor procese tehnologice mai simple sau mai complicate, în cadrul cărora tehnica de calcul a prețului de cost apare relativ simplă;

— condiții de *fabricație simultană* a mai multor produse sau de *fabricație* a mai multor produse *care se condiționează reciproc*, în cadrul cărora se ridică anumite probleme, legate de tehnica determinării și diferențierii prețului de cost pentru fiecare produs în parte.

A. Condiții de fabricație distinctă a fiecărui produs

În cadrul secțiilor de producție sau al întreprinderii în ansamblu, fabricația distinctă a fiecărui produs (prin proces și utilaj propriu) permite să se evidențieze diferențiat cheltuielile de producție. Tehnica de calculație a prețului de cost al producției se axează deci pe înregistrarea și localizarea, cît mai riguroasă, atît a costurilor directe, cît și a celor indirecte, ținînd seama de următoarele:

— costurile directe sînt generate de condițiile nemijlocite ale fabricației (de consumul de materiale directe, semifabricate etc., precum și de manopera directă). Cunoscînd deci condițiile fabricației produsului respectiv (concretizate prin consumurile specifice de materiale și de manoperă), aceste costuri pot și trebuie să fie apreciate totdeauna exact pe unitatea de produs;

— costurile indirecte sînt ocazionate de condițiile organizării desfășurării procesului de producție. Determinarea lor pe unitatea de produs are loc mai mult sau mai puțin exact, prin cota-parte a cheltuielilor care se înregistrează fie la nivelul secțiilor de fabricație, fie la nivelul întreprinderii în ansamblu, de-a lungul unei perioade, și se repartizează ulterior pe produse cu ajutorul anumitor chei.

În vederea calculației prețului de cost, mărimea costurilor directe și indirecte se stabilește pe baza cheltuielilor de producție înregistrate în legătură cu producția obținută, folosindu-se următoarea tehnică de calcul, și anume:

a. *La obținerea unui singur produs*, în cadrul unei instalații sau secții de fabricație, volumul total al

Tabela 1

Articole de calculație	Cheltuieli de producție (C_T lei)	Producție (Q_t)	Prețul de cost		
			consum	preț	lei/t
Cheltuieli directe:					
— gaz metan	1 435 000		1 248 m³/t	0,115 lei/m³	143,5
— cupru	90 000		0,3 kg/t	29,9 lei/kg	9,0
— hidroxid de sodiu	17 000		0,9 kg/t	1 897 lei/t	1,7
— energie electrică	2 656 500		891 kWh/t	297 lei/MWh	265,66
— apă	922 000	10 000	348 m³/t	264 lei/1 000 m³	92,2
— aburi	737 700		1,73 Gcal/t	42,5 lei/Gcal	73,77
— salarii directe	493 000		—	—	49,3
Cheltuieli indirecte:					
— cheltuielile secției de fabricație	1 011 100		—	—	101,1
			Preț de cost de secție		736,23
— cheltuielile generale ale întreprinderii	632 700		—	—	63,27
			Preț de cost de uzină		799,50

cheltuielilor de producție (C_T) evidențiate și înregistrate în decursul unei perioade apare strîns legat de cantitatea efectivă (totală) de producție (Q), obținută în același interval de timp. Prețul de cost al unității de produs (p) se calculează prin *diviziunea simplă* a cheltuielilor de producție la volumul fizic al producției însăși. În acest caz sînt posibile determinarea și localizarea ușoară atît a costurilor directe (c_d) și, respectiv, a consumurilor specifice de materiale și manoperă, cît și a celor indirecte (c_{ind}); aceste costuri se includ în mod diferențiat în prețul de cost calculat după relația: $p = \frac{C_T}{Q} = \cdots = c_d + c_{ind}$. (1)

Exemplu: În cadrul unei întreprinderi chimice, în luna ianuarie a acestui an, cheltuielile de producție (C_T) înregistrate pe articole de calculație, precum și producția obținută (Q) în secția de amoniac se pot urmări din datele tabelei 1. Pe baza acestor date și cu ajutorul relației (1) amintite se calculează prețul de cost (p), precum și componentele sale, pentru t de amoniac (cum se poate urmări în ultima rubrică a tabelei 1).

b. *La obținerea mai multor produse (sortimente) cu tehnologie similară* în cadrul unei secții de fabricație sau al unei întreprinderi, se aplică *coeficienții de echivalență*, în scopul determinării costurilor de producție și al diferențierii lor pe produs. În astfel de cazuri, condițiile fabricației produselor permit să se evidențieze anumite caracteristici (k) de ordin tehnologic (de exemplu: timpul de obținere, consumul de materii prime etc.), ce pot diferenția obținerea produselor într-un anumit grad, printr-un anumit raport, care determină tocmai mărimea coeficientului de echivalență (e). Pe baza acestui coeficient, cantitățile efective ($q_1 \ldots q_i \ldots q_n$) obținute în decursul unei perioade, din fiecare produs în parte, se pot transforma (converti) în cantități corespunzătoare din produsul reprezentativ (q_0) care de obicei este produsul fabricat în cantitățile cele mai mari.

Elementele precizate pînă aici sînt legate prin relațiile:

$$e_i = \frac{k_i}{k_0} \quad (2)$$

$$q_i \cdot e_i = q_0 . \quad (3)$$

Transformînd cantitățile parțiale de produs efectiv obținute în cantități de produs echivalent, acestea se pot totaliza într-o cantitate globală (Q_0), după relația:

$$q_0 + q_1 \cdot e_1 + q_2 \cdot e_2 + \cdots + q_n \cdot e_n = \Sigma q_i \cdot e_i = (\Sigma q_0) = Q_0. \quad (4)$$

Pe baza relației (4) se reduce cazul „b" la cazul „a", adică la o simplă diviziune, întrucît cheltuielile totale (C_T) înregistrate în același interval de timp apar strîns legate de producția obținută, permițînd astfel calculul prețului de cost al unității de produs reprezentativ (p_0), precum și al componentelor sale, după relația:

$$p_0 = \frac{C_T}{Q_0}, \quad (5)$$

Tabela 2

Anvelope	Cantități efective (q_i, buc.)	Coeficient de echivalență (e)	Cantități echivalente (Q_0)	Preț de cost ($p_i = p_0 \cdot e_i$)
AT 670-15	1 100	0,28	308 buc.	178,82 lei
AT 475-16	1 500	0,13	195 buc.	82,94 lei
...	...	...	...	
AT 900-12	3 500	1,00	3 500 buc.	638,46 lei
...	...	...		
AT 1100-38	1 250	1,68	2 100 buc.	1 057,28 lei
Total	15 650 buc.		9 860 buc.	

$$C_T = 6\,295\,769 \text{ lei}; \quad p_0 = \frac{6\,295\,769 \text{ lei}}{9\,860 \text{ buc.}} = 638{,}46 \text{ lei/buc.}$$

Pentru fiecare dintre produsele efectiv obținute, în parte, prețul de cost (p_i) se poate ușor stabili în continuare, dacă se admite că proporția (raportul) ce caracterizează și diferențiază produsele (sortimentele) în fabricația lor, diferențiază implicit, și costurile generate de această fabricație (atît prețurile de cost, cît și componentele acestora), după relația:

$$\frac{k_i}{k_0} = \cdots (= e_i =) \cdots = \frac{p_i}{p_0}, \tag{6}$$

de unde: $p_i = p_0 \cdot e_i$ (7)

Exemplu: În cadrul unei fabrici de anvelope, în decursul unei luni de activitate volumul cheltuielilor de producție (C_T) reprezintă 6 295 769 de lei. În această perioadă s-au fabricat mai multe sortimente de anvelope, în cantități diferite ($q_0 \ldots q_n$), pentru care sînt stabiliți coeficienții de echivalență (e) ce permit echivalarea producției totale obținute în sortimentul reprezentativ. Pe baza relațiilor (6) și (7) se poate determina prețul de cost al fiecărui produs, conform calculelor prezentate în tabela 2.

c. *La obținerea mai multor produse, a căror fabricație este diferențiată prin tehnologia și instalațiile folosite*, pentru calculația prețului de cost al fiecărui produs se folosesc *coeficienții de suplimentare*, cu scopul de a face posibilă repartizarea costurilor indirecte, care în final se stabilesc și se adaugă ca un supliment al costurilor directe.

Pe această bază, prețul de cost al fiecărui produs rezultă determinat de costurile directe (c_d, avînd componentele: b_1, b_2, ...) suplimentate cu o cotă-parte reprezentînd costurile indirecte (c_{ind}), ce se stabilesc pe baza unui coeficient (ρ), numit „coeficient de regie" și care se raportează fie la costurile directe în totalitatea lor (c_d), fie la unul dintre componente (b_1, b_2, ...), conform relației:

$$p_i = c_{d_i} + c_{ind_i} = (b_1 + b_2 + \cdots) + \left(b_i \cdot \frac{\rho}{100}\right) = \cdots = c_{d_i}\left(1 + \frac{\rho}{100} \cdot \frac{b_i}{c_{d_i}}\right).$$

Exemplu: În cadrul unei perioade de activitate, într-o secție producătoare de săruri de mic tonaj, costurile directe ocazionate de producția de bioxid de staniu sînt specificate în tabela 3; costurile indirecte, constituite din costurile secțiilor de fabricație și costurile generale ale întreprinderii, înregistrate pe același interval de timp, se raportează fie la totalitatea costurilor directe, fie la unul dintre componentele sale (de exemplu utilitățile, salariile directe, costurile de industrializare etc.). În ipoteza că valoarea coeficienților de regie (ρ) este 112% pentru cheltuielile de secție și 14,5% pentru cheltuielile generale de întreprindere, determinate asupra salariilor directe, prețul de cost al bioxidului de staniu va include și cota-parte a costurilor indirecte determinate, cum se poate observa în continuare din datele tabelei 3.

Tabela 3

Denumire	Consum specific	Costuri (lei/t)
Costuri directe:		
materiale:		
— cositor pur	0,8552 t/t	8 723
— saci hîrtie	0,040 t/t	162
— deșeuri recuperate	0,049 t/t	842
— gaz metan	348 m³/t	36,7
— energie electrică	62 kWh/t	23,61
— salarii directe	42 ore/t	268
Costuri indirecte:		
— cheltuielile secției de fabricație $\frac{112}{100} \times 268$ lei/t		316,8
— cheltuielile generale ale întreprinderii $\frac{14,5}{100} \times 268$		37,9
prețul de cost uzinal		10 410,01

B. Condiții de fabricare simultană a mai multor produse sau de fabricare reciproc condiționată a produselor

După cum s-a specificat, în aceste condiții de fabricare a produselor, în cadrul secțiilor productive sau în întreprinderi cheltuielile de producție nu pot fi diferențiate pentru fiecare produs decît cu ajutorul unei tehnici specifice de calcul, aplicată în următoarele cazuri:

a. *Fabricarea simultană a mai multor produse* În etapa actuală de dezvoltare a întregii industrii, procesele de chimizare acționează ca principale pîrghii

ale progresului tehnic, ce permit să se obțină o eficiență economică deosebită atît în folosirea resurselor materiale ale unei întreprinderi, cît și în desfășurarea activității economice în ansamblu.

În condițiile tehnicii actuale există posibilitatea să se obțină o valorificare din ce în ce mai complexă a materiilor prime și să se asigure o utilizare mai completă a instalațiilor prin fabricarea simultană a mai multor produse. În acest fel, din aceeași materie primă, în cadrul aceleiași instalații tehnologice, prin adoptarea unor procese complexe, se pot obține două sau mai multe produse. Astfel, în evidența și calculația prețului de cost trebuie să se țină seama de caracteristicile tehnico-economice ale desfășurării procesului. Metoda folosită în determinarea prețului de cost al fiecărui produs trebuie, desigur, să ducă la repartizarea cît mai corectă a cheltuielilor ocazionate de obținerea întregii producții (înregistrate în decursul unei perioade de activitate, pentru întreaga instalație și producție fabricată), pe fiecare dintre produsele obținute, în funcție de aspectele tehnologice ale fabricației (sau eventual de cele economice). Calculul prețului de cost al mai multor produse obținute simultan în fabricație trebuie să ducă — în acest caz — la rezolvarea următoarei ecuații cu mai multe necunoscute:

$$C_T = q_1 \cdot p_1 + q_2 \cdot p_2 + q_3 \cdot p_3 + \cdots + q_n \cdot p_n \qquad (9)$$

în care:

C_T este volumul total al cheltuielilor ocazionate de obținerea întregii producții, de-a lungul unei perioade de activitate;

q — cantitatea de produs obținută;

p — prețul de cost ce urmează a fi calculat pentru fiecare produs;

$1, 2, \ldots n$ — numărul de produse obținute în cadrul instalațiilor de fabricație.

În aceste condiții de fabricare simultană a mai multor produse din aceleași materii prime și în aceeași instalație tehnologică, pentru calculul prețului de cost al fiecărui produs se pot aplica următoarele metode:

a_1. *Se consideră unul dintre produse ca produs principal.* Din volumul cheltuielilor totale (C_T) de producție se scade o cotă-parte obținută din valorificarea celorlalte produse, considerate ca produse secundare.

În acest caz, prețul de cost al produsului principal (p_1) obținut într-o anumită cantitate (q_1) se va determina pe baza următoarei relații:

$$p_1 = \frac{C_T - (q_2 \cdot v_2 + q_3 \cdot v_3 + \cdots + q_n \cdot v_n)}{q_1}, \qquad (10)$$

în care:

$q_2, \cdots q_n$ reprezintă cantitățile obținute din produsele secundare;

$v_2, \cdots v_n$ — prețul unitar cu care se apreciază produsele secundare (prețul de vînzare stabilit pentru acestea, sau prețul de vînzare corectat pe baza coeficientului de beneficiu mediu).

Exemplu: În cadrul unei uzine cocsochimice, în decursul unei luni de activitate, cheltuielile de producție au totalizat 36 546 900 de lei (C_T); în acest interval de timp s-au obținut 62 360 t de cocs, produs principal, precum și o serie de produse secundare valorificabile („subproduse" extrase și prelucrate din apele amoniacale, gaze și gudroane, și anume: sulfat de amoniu, benzen, toluen, xileni etc.), în cantități determinate și cu prețuri de vînzare stabilite.

Prin valorificarea produselor secundare s-au obținut 7 328 450 de lei, sumă cu care se reduce volumul cheltuielilor totale de producție, obținîndu-se astfel cheltuielile de producție afectate produsului principal, prețul de cost al acestuia revenind la:

$$p_1 = \frac{36\,546\,900 - 7\,328\,450}{62\,360 \text{ t}} = \frac{29\,218\,540 \text{ lei}}{62\,360 \text{ t}} =$$

$$= 462{,}8 \text{ lei/t}.$$

a_2. *Se consideră două* (sau chiar mai multe) *produse principale*, volumul total al cheltuielilor de producție (C_T) se reduce cu o cotă-parte reprezentînd valorificarea produselor secundare, iar restul cheltuielilor (C'_T) se repartizează asupra produselor principale, pe baza unui coeficient de proporționalizare (chei de repartiție: $\pi_1, \pi_2, \cdots$), prin care se ține seama de caracteristicile fabricației ce diferențiază fiecare produs (de exemplu, cantitatea de producție obținută dintr-o unitate de materie primă principală). În acest caz, prețul de cost al produselor principale se determină pe baza relațiilor:

$$p_1 = \frac{C_T \cdot \pi_1}{q_1}\ ; p_2 = \frac{C_T \cdot \pi_2}{q_2}\ ; \cdots \qquad (11)$$

Exemplu: În cadrul unei fabrici de produse clorosodice, cheltuielile de producție ocazionate de funcționarea secției de electroliză a sării, înregistrate de-a lungul unei luni de activitate, au totalizat 10 864 530 de lei (C_T). Din procesul de electroliză a sării se obțin soda și clorul ca produse principale, precum și hidrogenul, ca produs secundar. Presupunînd că în perioada analizată, prin valorificarea unei cantități de hidrogen se obțin 288 340 de lei, cheltuielile rămase (C'_T) reprezintă 10 576 190 de lei. Aceste cheltuieli se repartizează asupra produselor principale, ținînd seama de raportul cantitativ în care se obțin, și anume: la 1 mol NaCl se obțin 1 mol NaOH (40 g) și 1/2 mol Cl_2 (35,5 g). Pe baza acestor elemente se determină coeficienții de proporționalizare a cheltuielilor:

$$\pi_{NaON} = \frac{40}{40 + 35{,}5} = 0{,}53\ ;\ \pi_{Cl_2} = \frac{35{,}5}{40 + 35{,}5} = 0{,}47,$$

iar în continuare se stabilesc cheltuielile aferente fiecărui produs:

$$C'_{T_{NaOH}} = 10\,576\,190 \times 0{,}53 = 5\,605\,380 \text{ lei};$$

$$C'_{T_{Cl_2}} = 10\,576\,190 \times 0{,}47 = 4\,970\,810 \text{ lei}.$$

Să presupunem că în perioada analizată s-au obținut: 5 340 t de sodă caustică electrolitică și 4 580 t de clor gazos. Ținînd seama de cheltuielile de producție determinate anterior se obține:

— prețul de cost al sodei caustice:

$$p_{NaOH} = \frac{5\,605\,380 \text{ lei}}{5\,340 \text{ t}} = 1\,050 \text{ lei/t}.$$

— prețul de cost al clorului gazos:

$$p_{Cl_2} = \frac{4\,970\,810 \text{ lei}}{4\,580 \text{ t}} = 1\,085 \text{ lei/t.}$$

b. *Fabricarea mai multor produse ce se condiționează reciproc.*

Calculul prețului de cost al produselor a căror fabricație este reciproc condiționată se axează pe următoarele elemente:

$$C_{T_1},\ C_{T_2},\ \ldots,\ C_{T_n}$$

— cheltuielile totale înregistrate de-a lungul unei perioade, în cadrul fiecărui loc de producție;

$$Q_1,\ Q_2,\ \ldots,\ Q_n$$

— volumul fizic al producției obținute în același interval de timp, în fiecare loc de producție;

$$q_{11},\ q_{12},\ \ldots\ q_{ij},\ \ldots,\ q_{nn}$$

— cantitatea de producție obținută în anumit loc de producție (i) și utilizată (consumată) în alt loc de producție (j);

$$p_1,\ p_2,\ \ldots,\ p_n$$

— prețul de cost care trebuie calculat pentru fiecare produs (1, 2, ... n fiind numărul locurilor de producție și totodată numărul de produse care se obțin).

Cu ajutorul acestor elemente de calcul se pot stabili următoarele relații:

$$\begin{aligned} C_{T_1} &= Q_1 \cdot p_1 + (q_{21} \cdot p_2 + q_{31} \cdot p_3 + q_{41} \cdot p_4 + \cdots \\ &\cdots + q_{n1} \cdot p_n); \\ C_{T_2} &= Q_2 \cdot p_2 + (q_{12} \cdot p_1 + q_{32} \cdot p_3 + q_{42} \cdot p_4 + \cdots \\ &\cdots + q_{n2} \cdot p_n). \end{aligned} \qquad (12)$$

Prin rezolvarea sistemului de n ecuații cu n necunoscute se poate calcula riguros prețul de cost al produselor obținute în cazul fabricării mai multor produse ce se condiționează reciproc.

Din aspectele subliniate și exemplificate în legătură cu elementele pe care se axează calculul prețului de cost al produselor și, mai ales, cu tehnica de determinare folosită în funcție de specificul procesului desfășurat în secție sau întreprindere, se apreciază că principalele aspecte ale calculației prețului de cost apar sintetizate și motivate, contribuind în acest fel la crearea premizelor necesare ale unei evidențe riguroase și ale unui control eficient asupra activității economice desfășurate în întreprinderile chimice.

Athena Turuta și T. Crișan

METODĂ FOTOCOLORIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA CLORULUI DIN STIREN

Deoarece puritatea monomerului are o importanță mare pentru calitatea produsului macromolecular, în procedeele de fabricare a polistirenului se impune un control riguros al impurităților existente în monomer, printre care și clorul.

Metodele pentru determinarea clorului se bazează pe transformarea clorului total din stiren în Cl^-, prin ardere, și apoi determinarea acestuia printr-o metodă chimică.

Literatura indică arderea stirenului în amestec cu alcool de tip special, cu aer lipsit de clor [1], absorbția gazelor de ardere și determinarea Cl^- obținut cu azotat de argint [1—3].

În lucrarea de față, stirenul a fost ars în bomba calorimetrică, iar determinarea clorului a fost făcută fotocolorimetric [4], cu $Hg(SCN)_2$ în prezență de Fe^{3+} și HNO_3:

$$2\,Cl^- + Hg(SCN)_2 + 2\,Fe^{3+} \rightarrow HgCl_2 + 2\,[Fe(SCN)]^{+2}$$

Această metodă este rapidă, exactă și nu necesită aer purificat.

Reactivi întrebuințați

— Sulfat feriamoniacal p.a., $FeNH_4(SO_4)_2$, 0,25 m în HNO_3 9 m.

Se cîntăresc 12,06 g de sulfat feriamoniacal și se trec cantitativ, cu circa 20 ml de apă bidistilată, într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă apoi cu grijă 56,2 ml de HNO_3 concentrat. După dizolvare se aduce la semn cu apă bidistilată. De multe ori nu se dizolvă complet și în aceste cazuri se filtrează soluția înainte de a aduce la semn cu apă bidistilată.

— Apă oxigenată p.a., H_2O_2, soluție 3% proaspătă.

— Tiocianat mercuric p.a., $Hg(SCN)_2$, soluție saturată (0,5% în alcool etilic p.a.)

Înainte de întrebuințare se filtrează.

Se dizolvă 5,3g de $Hg(NO_3)_2$ în 10 ml de apă distilată, care conține 1 ml de HNO_3 concentrat. Peste această soluție se toarnă în picături și sub agitare o soluție de KSCN (4 g în 10 ml de apă distilată). Precipitatul de $Hg(SCN)_2$ format se filtrează și se spală cu apă distilată, pînă la dispariția ionului SCN^-. Se usucă în aer (lipsit de praf).

— Acid azotic p.a., HNO_3, soluție 1 : 1.
— Carbonat de sodiu p.a., Na_2CO_3, soluție aproximativ 0,2 *n*
— Fenolftaleină, soluție alcoolică 0,1%.
— Clorură de sodiu p.a., NaCl, soluție etalon 0,01 mg clor/ml.

Se cîntăresc exact 0,0823 g de NaCl uscată în prealabil la 105°C, pînă la greutatea constantă, și se aduc cantitativ într-un balon cotat de 500 ml. După dizolvare se completează la semn cu apă bidistilată (soluția *A*). Se măsoară 10 ml din soluția *A* într-un alt balon cotat de 100 ml și se aduce la semn cu apă bidistilată (soluția *B*). Această soluție conține 0,01 mg clor/ml.

Modul de lucru

A. *Trasarea curbei etalon.* Se măsoară cu pipeta 0,5; 1; 2; 4; 6; 8, și 10 ml din soluția *B*, în 7 flacoane cotate de 25 ml. Se diluează conținutul fiecărui flacon pînă la aproximativ 20 ml cu apă bidistilată, apoi se adaugă exact 2 ml de sulfat feriamoniacal și 2 ml de tiocianat mercuric, se aduce la semn cu apă bidistilată și se agită. După 10 min se măsoară extincția *E* la fotocolorimetru, utilizînd filtre albastre și cuve de 30 mm. Drept lichid de referință se utilizează o probă martor ce conține, într-un balon cotat de 25 ml, 2 ml de sulfat feriamoniacal, 2 ml de tiocianat mercuric și apă bidistilată. Se trasează diagrama absorbției fiecărui etalon în funcție de miligramele de clor conținute în probă.

B. *Arderea probei de stiren.* Se măsoară cu o pipetă cotată 1 ml de stiren de analizat în creuzetul bombei calorimetrice, iar în bombă se introduc 10 ml de H_2O_2 soluție 3%. Se combustionează proba în atmosferă de oxigen (circa 30 atmosfere) timp de 30 min. După aceasta se evacuează oxigenul, se deschide capacul bombei calorimetrice și se trece cantitativ soluția din bombă într-un pahar Berzelius de 400 ml, spălînd cu aproximativ 100 ml de apă bidistilată. În cazul în care rămîn resturi de cărbune în urma arderii, se filtrează soluția printr-o hîrtie de filtru bandă albă, avînd grijă ca apoi să se spele filtrul de cîteva ori cu apă bidistilată. Se adaugă apoi 2 ml de Na_2CO_3 0,2 *n* și se fierbe pînă se aduce volumul la aproximativ 30 ml. Se răcește soluția și se neutralizează cu HNO_3 1 : 1, în prezență de fenolftaleină, adăugînd apoi două picături în exces. Se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 ml, se aduce la semn cu apă bidistilată. Se agită și se măsoară 20 ml din această soluție, cu ajutorul unei pipete, într-un balon cotat de 25 ml. Se adaugă exact 2 ml de soluție de sulfat feriamoniacal și 2 ml de soluție saturată de tioceanat mercuric. Se aduce la semn cu apă bidistilată și se agită. După 10 min se măsoară extincția la fotocolorimetru, respectînd modul de lucru de la punctul A.

Din curba de etalonare se citește conținutul de clor, exprimat în miligrame.

Modul de calcul. Cantitatea de clor, exprimată în ppm se calculează după formula:

$$\text{clor} = \frac{A \cdot 250}{20 \cdot N \cdot \rho} \cdot 1\,000,$$

în care:

A reprezintă miligrame clor de pe curba de etalonare, corespunzătoare absorbției nete;
250 — volumul balonului cotat, în ml, la care se aduce proba de analizat;
20 — volumul probei luate în analiză, în ml;
N — cantitatea de stiren ars, în ml;
ρ — densitatea stirenului, în g/ml.

Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice de stiren concentrație 99,5%, și benzen monoclorat p.a. Rezultatele obținute sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	clor prezent, mg	clor introdus, mg	clor total introdus, mg	clor total găsit, mg	Diferența, mg
1	0,1728	0,1413	0,3141	0,2979	— 0,0162
2	0,1728	0,1413	0,3141	0,3105	— 0,0036
3	0,1066	0,1413	0,2479	0,2359	— 0,0120
4	0,1056	0,0357	0,1413	0,1366	— 0,0047
5	0,1056	0,0357	0,1413	0,1490	+ 0,0077
6	0,1056	0,0357	0,1413	0,1514	+ 0,0101
7	0,1056	0,0357	0,1413	0,1490	+ 0,0077
8	0,1056	0,0357	0,1413	0,1242	— 0,0171
9	0,1056	0,0357	0,1413	0,1490	+ 0,0077

Concluzii

— Metoda permite determinarea fotocolorimetrică a clorului din stiren utilizînd tiocianat mercuric.

— Arderea stirenului în bomba calorimetrică este mai rapidă decît prin metoda lămpii.

— Metoda nu necesită instalație pentru purificarea aerului.

— Metoda se poate aplica pînă la un conținut de 70 ppm clor în stiren, pentru diluția de 250 ml și 7 ppm pentru diluția de 25 ml.

Bibliografie

1. Gibello, H. Le styrène et ses polymères, Paris, 1956, p. 15.
2. * * * Kolorimetriceskie metodî opredelenia nemetalov, Moskva, Izdatelstvo inostrannoi literaturî, 1963, p. 179.
3. Houben-Weyl. Metodî organiceskoi himii, Moskva, Goshimizdat, 1963, p. 253.
4. Iwaji Iwasaki, Satori Utaumi, Ken Hagio și Takejiro Ozawa. În: Chemisches Zentralblatt, nr. 29, iulie 1958, p. 8 144.
5. Ripan R., Popper E., și Liteanu C., Chimie analitică cantitativă, Editura didactică și pedagogică, București 1961, p. 182, 276.

L. Kékedy şi Cs. Muzsnay

Aparat pentru dozarea rapidă a amoniacului şi a acidului acetic din amestec, prin antrenare cu vapori supraîncălziţi

În practica laboratoarelor uzinale din ţara noastră apare des problema dozării amoniacului, respectiv a acidului acetic, din soluţii care conţin aceste combinaţii de obicei atît liber cît şi legat, amestecate în diferite proporţii. Asemenea soluţii rezultă din diferite procese de fabricaţie, respectiv sînt utilizate pentru absorbţie, cum ar fi, de exemplu, soluţiile cuproamoniacale cu conţinut de acetat, care se folosesc pentru absorbţia şi purificarea butadienei, la absorbţia monoxidului de carbon etc. Procesul de absorbţie depinde mult de conţinutul total de amoniac (liber şi legat) şi de acetat al acestor soluţii şi se impune deci frecvent determinarea rapidă a acestor combinaţii.

Metodele de dozare folosite se bazează pe punerea în libertate a amoniacului şi a acidului acetic cu o bază tare, respectiv cu un acid tare, şi distilarea acestora eventual prin antrenare cu vapori. Amoniacul, respectiv acidul acetic, antrenat se titrează apoi în mod obişnuit. Dozarea celor două combinaţii se face pe probe separate. În analizele tehnice utilizate în prezent pentru antrenarea acidului acetic se aplică distilarea obişnuită pînă la un volum mic, fără antrenare cu vapori, iar pentru ca separarea să fie completă procedeul se repetă de mai multe ori după adăugare de apă [2]. Determinarea acetaţilor durează astfel aproape 3 ore. Amoniacul se antrenează în mod similar, timpul necesar efectuării ambelor dozări ridicîndu-se la 4—5 ore.

Scopul acestei lucrări este elaborarea unei metode mai rapide. Timpul necesar ambelor dozări se poate reduce dacă: 1) ambele dozări se efectuează din aceeaşi probă şi 2) se măreşte viteza de distilare a substanţelor volatile eliberate, în special al acidului acetic.

Pe baza datelor din literatură [1] se poate stabili că viteza de distilare a substanţelor volatile este mai mare cu cît: a) distilarea se efectuează la un volum mai mic; b) punctul de fierbere al soluţiei este mai ridicat (conţinut însemnat în săruri); c) încălzirea este mai puternică şi d) există un curent de gaz inert pentru antrenarea vaporilor.

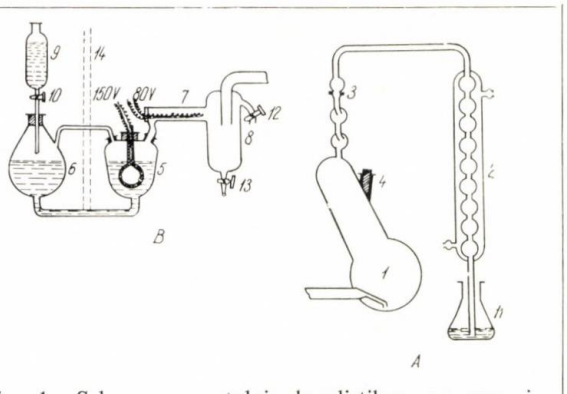


Fig. 1. Schema aparatului de distilare cu vapori supraîncălziţi.

Pornind de la aceste considerente, s-a elaborat o metodă şi s-a construit un aparat pentru distilarea rapidă a amoniacului şi a acidului acetic avînd următoarele caracteristici. Proba se alcalinizează mai întîi cu NaOH şi se distilă amoniacul eliberat. Apoi se acidulează cu H_2SO_4 şi se distilă acidul acetic. Amoniacul, respectiv acidul acetic distilat, se colectează şi se titrează separat. Distilarea se accelerează prin antrenare cu vapori supraîncălziţi la aproximativ 150°C. Utilizarea vaporilor de apă supraîncălziţi accelerează antrenarea prin temperatura ridicată şi prin menţinerea soluţiei de distilat la un volum mic. Acest volum în cursul distilării scade, contrar distilărilor prin antrenare obişnuită. Problema de bază, menţinerea soluţiei de distilat la un volum mic, se realizează astfel cu mijloace foarte simple, eliminîndu-se sistemele de control complicate [1]. Încălzirea directă a apei în generatorul de abur cu o rezistenţă incandescentă reduce considerabil timpul necesar punerii în funcţiune a aparatului şi asigură totodată un debit mare de abur. După terminarea distilării aparatul se goleşte prin sifonare, folosind depresiunea creată în urma opririi generatorului de abur. Aparatul utilizat este redat în figura 1.

Blocul *A* este format din vasul de distilare propriuzis *1* şi refrigerentul *2*, fiind conectate prin intermediul unui şlif *3*. Proba se introduce prin tubul de alimentare *4* cu ajutorul unei pipete. Tot prin acest tub, se introduce şi apa de spălare, folosind o pîlnie mică.

Blocul *B* al aparatului este format din generatorul de abur *5*, legat de rezervorul de alimentare cu apă distilată *6*, tubul de supraîncălzire al aburului *7* şi vasul tampon *8*. Blocurile *A* şi *B* sînt sudate la locurile indicate.

Apa distilată din rezervorul *6* se completează din rezervorul *9* prin manipularea robinetului *10*. Distilatul se colectează în vasul *11* (Erlenmeyer de circa 350 ml), în care se efectuează apoi şi titrarea.

Aparatul folosit la experimentarea metodei a fost confecţionat din sticlă Razotherm. Generatorul de abur are o putere electrică de 750 W, iar supraîncălzitorul de 150—160 W. Rezistenţa generatorului de abur se alimentează cu 150 V (autotransformator), iar supraîncălzitorul cu 80 V, de la un alt autotransformator. Pentru a suporta şocurile termice, rezistenţa supraîncălzitorului este bobinată pe un tub de cuarţ.

Volumul vasului *1* este de, aproximativ 80 ml (partea sferică), lungimea de 50 cm, vasul *5* de 500 ml, vasul *6* de 1 000 ml, iar vasul *8* de 150 ml. Lungimea tubului de preîncălzire *7* este de 15 cm, a spiralei de

încălzire din tub de 10 cm. Șliful *3* este șlif normal, 19/21.

Aparatul a fost experimentat pentru dozarea acidului acetic și a amoniacului din soluția cuproamoniacală folosită la absorbția butenelor. Partea chimică a dozării — titrarea amoniacului, respectiv a acidului acetic — rămînînd cea cunoscută și bine pusă la punct, era suficient să se stabilească timpul necesar antrenării cantitative a substanțelor volatile eliberate din probă (conținut maxim de 200 mg de NH_3/ml, respectiv 300 mg de CH_3COOH/ml). Aceasta s-a realizat prin urmărirea în timp a rezistenței distilatului. Pentru acest scop s-a legat de capătul refrigerentului un tub de conductibilitate cu doi electrozi de platină (fig. 2).

În momentul cînd rezistența distilatului crește la aceea a apei pure, antrenarea se poate considera ca fiind terminată. Variația rezistenței distilatului în timpul antrenării acidului acetic (componentul mai puțin volatil) este redată în figura 3.

Se poate stabili că antrenarea a maximum 300 mg de acid acetic conținută în 1 ml de probă se realizează cantitativ în 14 min. Durata corespunzătoare pentru antrenarea amoniacului (200 mg) s-a găsit a fi maximum de 10 min.

S-a experimentat pe probe oarbe că în condițiile de funcționare preconizată din balonul de distilare nu distilă nici hidroxid de sodiu, nici acid sulfuric. Pe baza acestor date s-a elaborat modul de lucru.

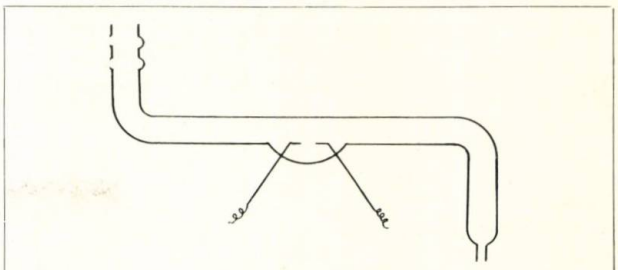


Fig. 2. Tub auxiliar pentru urmărirea în timp a conductibilității electrice a distilatului.

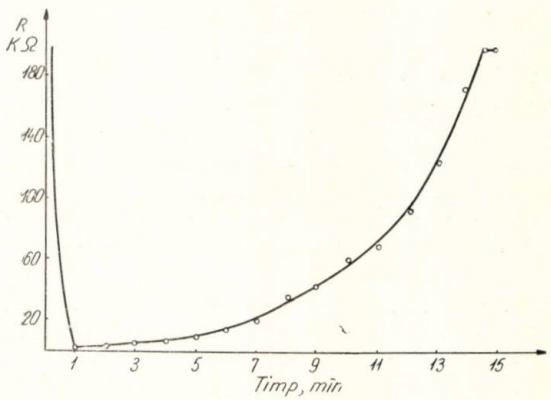


Fig. 3. Variația rezistenței distilatului în timpul antrenării acidului acetic.

Modul de lucru

Pentru dozarea amoniacului, respectiv acidului acetic din soluția cuproamoniacală utilizată la absorbția butadienei, se procedează în felul următor. Vasul de colectare *11* cu 50 ml de H_2SO_4 0,4 *n*, se așază la capătul refrigerentului, astfel ca tubul refrigerentului să ajungă în acid. Se introduce aproximativ 1 ml de probă în aparatul de distilare cu o pipetă. Cu aceeași pipetă se introduc de 3—4 ori cîte 1 ml de apă distilată pentru spălare, apoi 5 ml de NaOH 40%. Vasul de distilat se închide cu dopul de cauciuc. Se pornește încălzirea generatorului de abur. După ce apa începe să fiarbă (1—1,5 min), se conectează și supraîncălzitorul *7*. Se continuă distilarea timp de 8—10 min. Cu 2 min înaintea terminării distilării se coboară vasul de colectare *11*, lăsînd ca tubul refrigerentului să se ridice deasupra nivelului acidului. Se spală capătul acestui tub cu cîțiva ml de apă, apoi se deconectează supraîncălzitorul.

După aceea se deschide robinetul *12* și se oprește generarea aburului. Se titrează excesul de acid în vasul de colectare cu NaOH 0,2 *n*, folosind roșu de metil drept indicator, și se calculează cantitatea de amoniac distilată.

În continuare se completează apa distilată în generatorul *5* și se așază sub refrigerent un alt Erlenmeyer de 500 ml, care conține 25 ml de apă distilată, și se trece la distilarea acidului acetic. Pentru acest scop, prin tubul de alimentare *4* se introduc în aparat, foarte încet, 10 ml de H_2SO_4 (1 : 1) și se trece la distilare ca și în cazul precedent. După ce distilarea a mers timp de 12 min, se oprește supraîncălzitorul, se coboară vasul de colectare, se spală capătul refrigerentului, apoi după aproximativ 2 min se oprește și generatorul de abur (de data aceasta nu se deschide robinetul *12*). Se titrează acidul acetic distilat cu NaOH 0,2 normal, folosind fenolftaleină drept indicator.

După oprirea generatorului de abur se produce o depresiune și proba se sifonează în vasul tampon *8*. Prin tubul de alimentare se introduc de 2 ori cîte 30—40 ml de apă distilată, lăsînd ca de fiecare dată apa să sifoneze în vasul *8*. Vasul *8* se golește prin deschiderea robinetului *13*.

Durata ambelor determinări se reduce la aproximativ 50 min, inclusiv pregătirea aparatului, introducerea probei și efectuarea titrărilor. Exactitatea este mai mare de $\pm 0{,}5\%$.

Observații

1. Drept soluție de colectare pentru amoniac (pentru cantități mici) se poate folosi și apă distilată bine răcită [3]. Procedeul are avantajul că necesită numai o singură soluție titrată.

2. Aparatul se poate folosi în modul descris la dozarea amoniacului și a acidului acetic și din alte substanțe, eventual la dozarea altor combinații care se pot antrena prin distilare cu vapori.

În asemenea cazuri trebuie să se determine în prealabil timpul necesar antrenării totale a substanței volatile date, după procedeul indicat.

Metoda expusă are avantaje deosebite la dozarea acidului acetic, reducînd considerabil durata analizei.

Bibliografie

1. Kainz, G. În: Z. Anal. Chem., **166**, 1959, p. 32.
2. *** STAS 2087-51.
3. Schulek, E., Burger, K. și Fehér, M. În: Z Anal. Chem. **167**, 1959, p. 28.

SCURTE COMUNICĂRI

R. Cipău: **Observaţii cu privire la reducerea Fe_2O_3 cu carbon în condiţii de înaltă presiune şi temperatură**

Procesul de reducere a oxizilor fierului prezintă interes mai ales datorită aplicaţiilor practice în metalurgie.
Cercetări efectuate asupra reducerii Fe_2O_3 în condiţiile introducerii acestuia sub formă de pastile în topituri din sistemul Fe — C au arătat că viteza de reacţie este influenţată de presiunea CO format în sistem, viteza mărindu-se cu creşterea presiunii [1].
În această lucrare a fost urmărită influenţa exercitată de către presiunea înaltă şi temperatură asupra procesului de reducere a Fe_2O_3 cu carbon.

Partea experimentală

Studiul reacţiei dintre Fe_2O_3 şi carbon a fost efectuat într-o cameră de presiune înaltă, prezentată în figura 1. Ea constă dintr-un cilindru din steatit cu diametrul

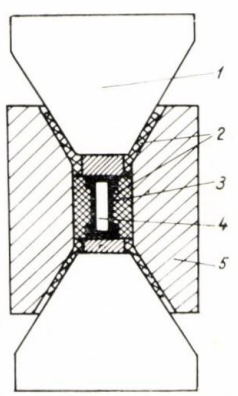


Fig. 1. Cameră de înaltă presiune:
1 — piston din oţel; *2* — garnitură şi cilindru din steatit; *3* — cilindru din grafit; *4* — probă; *5* — cilindru din oţel.

exterior de 20 mm, în interiorul căruia se introduce un al doilea cilindru din grafit ($\varnothing_{ext.}$ = 8 mm, $\varnothing_{int.}$ = 6 mm), care conţine oxidul feric. Camera este presată cu ajutorul unui sistem de pistoane din oţel la o presă hidraulică de $3{,}92 \cdot 10^6$ N. Proba este protejată la extrudere prin suportarea ei laterală de un cilindru din oţel, iar la partea superioară şi inferioară de către garnituri din steatit, care au rolul de a realiza şi izolarea electrică.
Încălzirea camerei se efectuează prin trecerea unui curent de intensitate mare (200—750 A) prin rezistenţa constituită de cilindrul de grafit.
Presiunea efectivă din sistem a fost stabilită în funcţie de tranziţia etalon a bismutului, după metoda indicată în literatură [2].
Determinarea temperaturii în interiorul camerei este dificilă în condiţiile de lucru la presiuni mari. O etalonare prealabilă la presiunea atmosferică ar introduce erori mari, transmiterea căldurii realizîndu-se diferit la presiunea normală şi în condiţiile presării. Din acest motiv pare mai corect a caracteriza sistemul din punct de vedere termic, prin mărimea încărcării termice (cantitatea de căldură transmisă pe unitatea de suprafaţă şi de timp), care poate fi mai exact determinată măsurînd intensitatea şi tensiunea.
Analiza produselor de reacţie a fost efectuată pe cale roentgenografică la un difractometru cu contor tip T.U.R.-M 61, utilizînd radiaţia CuK_α.

Tabela 1

TIMPUL DE DECLANŞARE A EXPLOZIEI LA DIFERITE PRESIUNI ŞI ÎNCĂRCĂRI TERMICE

Presiunea, N/m^2	Încărcarea termică $\times 10^7$, W/m^2.	Timpul, s
$32{,}4 \cdot 10^8$ (33 000 at)	1,5	6
	3,5	2,5
	8	instantaneu
$46{,}1 \cdot 10^8$ (47 000 at)	2	11
	7,2	3
	11,25	instantaneu

Discuţia rezultatelor experimentale

Reacţia de reducere a fost urmărită la două presiuni: $32{,}4 \cdot 10^8$ N/m^2 (33 000 at) şi $46{,}1 \cdot 10^8$ N/m^2 (47 000 at), şi la diferite încărcări termice.
Analiza produselor de reacţie arată că prin reducere se formează ca produs unic Fe_3C. Acest lucru este în concordanţă cu datele din literatură cu privire la sistemul Fe — C, care indică drept fază stabilă la presiuni înalte Fe_3C [3].
Este probabil că reacţia de reducere are loc după schema:

$$Fe_2O_3 + C \rightarrow 2FeO + CO$$
$$FeO + C \rightarrow Fe + CO$$
$$3Fe + C \rightarrow Fe_3C.$$

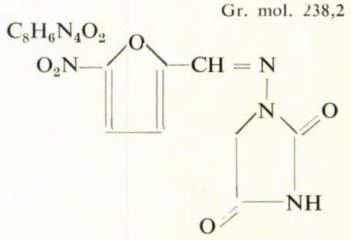
Reacţia este însoţită de o explozie violentă, timpul de iniţiere al acesteia din momentul conectării încălzirii fiind în funcţie de încărcarea termică (tabela 1).
Fenomenul se datoreşte acumulării CO, format prin reducerea Fe_2O_3 în interiorul camerei de presiune.
În timpul exploziei se observă o flacără albăstruie datorită aprinderii CO în atmosferă la destindere.
Determinările experimentale arată că, în condiţii de presiune ridicată, viteza de reducere creşte cu încărcarea termică, la o anumită valoare a acesteia oxidul feric fiind redus instantaneu. Această valoare este dependentă de presiunea din sistem, cu creşterea presiunii mărindu-se şi valoarea încărcării termice.
Spre deosebire de cazul menţionat, al reducerii Fe_2O_3 în topitură Fe — C, unde presiunea măreşte viteza de reacţie, datorită micşorării volumului bulelor de gaz şi deci măririi suprafeţei de reducere [1], în domeniul presiunilor foarte înalte viteza de reducere este micşorată de creşterea presiunii.

1. Mac Rae, D. În: J of Metals, **17**, nr. 5, 1965, p. 1 391.
2. Bundy, F. P., În: Phys. Rew., **2**, 1958, p. 314.
3. Ershova, T. P. şi Ponyatovskii, E.G. Sb. Tr. Centr. Nauk. Issled. Inst. Met., **36**, 1964, p. 144—168.

I. Cruceanu, Irina Ionescu-Solomon, Irina Filip: **Dozarea în mediu neapos a nitrofurantoinei**

Nitrofurantoina este un produs care a intrat în terapeutică sub denumirea comercială de Furadantin, Chemiofuran, Furadonine şi este un medicament cu acţiune antibacteriană foarte activ faţă de majoritatea bacteriilor patogene gram-pozitive şi gram-negative.
Din punct de vedere chimic produsul este N-(5-nitro-2-furfuriliden)-1-amino-hidantoină cu formula:

Gr. mol. 238,2



Se prezintă ca o pulbere galbenă, fără miros, greu solubilă în apă, solubilă în solvenţi organici. Punctul de topire variază între 251 şi 253°C cu descompunere.
Literatura de specialitate descrie pe lîngă metoda spectrofotometrică [1] şi o metodă polarografică [2] care este inclusă în N.I. a produsului realizat de industria de medicamente din ţara noastră.
Deoarece aceste metode necesită aparatură specială, greu accesibilă laboratoarelor pentru controlul curent al medicamentelor, în lucrarea de faţă autorii şi-au propus să stabilească o metodă volumetrică.
Dată fiind prezenţa grupării nitro în molecula substanţei autorii şi-au îndreptat

atenţia spre dozarea în mediu neapos. Literatura de specialitate descrie metode de dozarea nitroderivaţilor în general, bazate fie pe dozarea azotului [3], fie pe reducerea grupării nitro şi titrarea ulterioară în mediu neapos a funcţiei aminice [4, 5], precum şi metode fotocolorimetrice [6] şi spectrofotometrice [7]. Fritz J. S. şi Lisichi N. M. [8, 9] au încercat să dozeze compuşi organici alifatici cu o funcţie nitro, în mediu de butilamină titrînd cu soluţie 0,1 N metoxid de sodiu în prezenţa indicatorului albastru de timol, nu au obţinut însă rezultate satisfăcătoare datorită interreacţiei dintre substanţă şi solvent şi datorită virajului indicatorului greu de urmărit.

În cercetările efectuate autorii şi-au propus să stabilească o metodă de dozare bazată pe titrarea directă a grupării hidantoinice în prezenţa grupării nitro, fără o prealabilă reducere a acesteia.

Experimentările efectuate cu diferiţi dizolvanţi şi cu amestecurile lor au dus la concluzia că un amestec de dimetilformamidă cu benzen 1:1, poate fi folosit cu rezultate bune.

În ceea ce priveşte indicatorul, rezultate optime au fost obţinute cu un amestec de azoviolet şi albastru de timol (1:1).

Titrarea s-a efectuat cu soluţie de metoxid de sodiu în metanol-benzen.

Metoda elaborată se pretează şi la dozarea substanţei direct din comprimate, fără o separare prealabilă.

Partea experimentală

Reactivi necesari:

— soluţie de metoxid de sodiu 0,1 N în benzen-metanol:

— benzen cristalizabil p.a.

— dimetilformamidă p.a.

— soluţie indicator: amestec de azoviolet soluţie 0,1% în benzen şi albastru de timol soluţie 0,1% în metanol (1:1).

Tehnica de lucru

I. *Dozarea substanţei*

Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,03—0,04 g nitrofurantoină, se dizolvă într-un flacon de titrare cu 15 ml amestec de benzen-dimetilformamidă (1:1), se adaugă cîteva picături indicator şi se titrează cu soluţie 0,1 N metoxid de sodiu la microbiuretă pînă la virajul indicatorului de la roşu la verde.

1 ml soluţie metoxid de sodiu 0,1 N corespunde la 0,02382 g $C_8H_3N_4O_2$.

II. *Dozarea nitrofurnantoinei din comprimate*

Se pulverizează 10 comprimate, iar din pulberea obţinută se cîntăreşte la balanţa analitică 0,2 g, se agită într-un flacon de titrare cu 15 ml amestec de benzen-dimetilformamidă (1:1), se adaugă cîteva picături indicator şi se titrează cu soluţie 0,1 N metoxid de sodiu la microbiuretă pînă la virajul indicatorului de la roşu la verde.

1 ml soluţie metoxid de sodiu 0,1 N corespunde la 0,02382 g $C_8H_6N_4O_2$.

Rezultatele obţinute sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

NITROFURANTOIN — SUBSTANŢĂ

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru g	Cantitatea găsită, %	Eroare faţă de M
1	0,0326	98,60	+0,15
2	0,0375	98,20	—0,25
3	0,0313	98,62	+0,17
4	0,0335	98,25	—0,20
5	0,0320	98,62	+0,17

M = 98,45

Tabela 2

NITROFURANTOIN — COMPRIMATE

Nr. crt.	Cantitatea de pulbere luată în lucru, g,	Cantitatea de nitroferat în g găsită /compr.	Eroare faţă de M
1	0,1932	0,1100	+0,0022
2	0,2185	0,1070	+0,0008
3	0,1952	0,1093	+0,0015
4	0,1960	0,1072	—0,0006
5	0,1923	0,1080	+0,0002
6	0,1980	0,1075	—0,0003
7	0,2010	0,1073	—0,0005
8	0,2001	0,1076	—0,0002
9	0,2012	0,1075	—0,0003
10	0,2010	0,1072	—0,0006

M = 0,1078

Concluzii

S-a pus la punct o metodă titrimetrică în mediu neapos pentru dozarea nitrofurantoinei.

Folosind amestec de benzen-dimetilformamidă ca dizolvant şi un amestec de azoviolet şi albastru de timol ca indicator şi titrînd cu metoxid de sodiu 0,1 N se obţin rezultate reproductibile în cadrul limitelor de erori admise la metodele de titrare volumetrică.

Metoda este simplă, rapidă, nu necesită aparatură specială şi se pretează şi la dozarea substanţei active din comprimate fără o separare prealabilă.

1. Vignoli, L., Cristau, B. În: Bull. Soc Pharm. Marseille **13**, nr. 49, Franţa, 1964 p. 45, 47—53.
2. Vignoli, L., Cristau, B. În: Chem. Anal. Paris **45**, nr. 10, 1963, p. 449—505.
3. Greff Albert. În: Analiza organică, **88**, 1962.
4. Zimmermann, R. P., Lieber, E. În: Anal. Chem., **22**, 1950, p. 1151.
5. Wolthius, E., Stephen Kolk, În: Anal. Chem. **26**, 1954, p. 1238—1240.
6. Smith, G. N. În: Anal. Chem. **32**, nr. 1, 1960, p. 32.
7. Keshkov, A. P., Vasiliev, V. I. În: Zav. Lab., **31**, nr. 1, 1965, p. 30—32.
8. Fritz, J. S. În: Anal. Chem., **24**, 1952, p. 306.
9. Fritz, J. S. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 589—591.

Maria Cotiga: **Metodă rapidă pentru determinarea compoziţiei catalizatorilor feromolibdenici**

Activitatea şi selectivitatea unui catalizator depind în mare măsură de raportul în care se află diferiţii săi componenţi. Astfel, în condiţiile oxidării metanolului la formaldehidă, pe catalizatori feromolibdenici, este cunoscut faptul că o activitate specifică maximă este dată de catalizatorul al cărui raport între componenţii activi Mo/Fe se cifrează în jur de 1,5. S-a stabilit, de asemenea, că adaosurile de cobalt şi nichel pînă la 2% îmbunătăţesc activitatea catalizatorului. Metoda de determinare a compoziţiei catalizatorului urmărind schema clasică de separare a elementelor pe grupe analitice, — fie separarea molibdenului sub formă de sulfură prin precipitare cu sulfură de amoniu în mediu puternic acid, fie separarea fierului sub formă de hidroxid, — durează mult, mai ales în prezenţa elementelor de adaos care, găsindu-se în procentaj mic pentru obţinerea de date exacte, necesită reprecipitări succesive. Metoda propusă se bazează pe precipitarea selectivă cu oxină a componenţilor catalizatorului în prezenţă de complexon III la diferite valori ale *p*H-ului [1]. Avantajul utilizării oxinei este acela că ea precipită cu majoritatea ionilor metalici sub formă bine definită, iar precipitatele pot fi cîntărite ca atare după uscare, factorii de transformare a oxinaţilor fiind foarte mici. Utilizînd complexoni pentru complexarea diferiţilor cationi în anumite condiţii de *p*H, s-a ajuns la precipitarea selectivă cu oxină a mai multor cationi prezenţi în aceeaşi soluţie.

Partea experimentală

Pentru elaborarea metodei s-a pornit de la amestecuri cunoscute, luîndu-se ca bază de studiu sistemul Mo — Fe — Co în diferite rapoarte ale căror valori se încadrează în limitele posibile pentru acest tip de catalizatori.

În cazul catalizatorului propriu-zis, după aducerea lui în soluţie cu acid clorhidric 1:1, se diluează la volum cunoscut, iar pe o cotă aparte din soluţie se procedează la complexarea fierului şi cobaltului cu o cantitate suficientă de complexon III 0,1 m. Se acidulează apoi soluţia la un *p*H = 3—4 cu o soluţie tampon de acetat de amoniu în acid acetic, se încălzeşte la fierbere şi se precipită cu o soluţie acetică de oxină 3%. Precipitarea este completă cînd soluţia de deasupra precipitatului se colorează în galben. Se continuă fierberea cîteva minute pentru aglomerarea precipitatului, apoi după filtrare şi spălare cu apă fierbinte se usucă la 120°C, timp de 1,5 h, şi se cîntăreşte. Factorul de transformare $F = 0{,}2305$.

Filtratului colectat de la filtrarea oxinatului de molibden i se adaugă o nouă cantitate de oxină (10—1,5 ml), se încălzeşte la fierbere şi se alcalinizează cu amoniac la *p*H = 8—9, cînd precipită oxinatul de fier de culoare neagră. După aglomerarea precipitatului prin fierbere timp de 5min. se filtrează, se spală precipitatul cu apă fierbinte, se usucă la 120°C timp de 1,5 oră, apoi se cîntăreşte. Factorul de transformare $F = 0{,}1144$.

În filtrat se găseşte cobaltul sub forma unui complex destul de stabil cu comple-

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE PE PROBE CU CANTITĂȚI CUNOSCUTE DE SUBSTANȚE

Nr. crt.	Substanță luată în analiză în mg				R Mo Fe	Găsit în analiză în mg					Eroarea în %				
	Mo	Fe	Co	Ni		Mo	Fe	Co	Ni în filtrat	Ni în sol inițial	Mo	Fe	Co	Ni în filtrat	Ni în sol. inițială
1	0,99	3,22			0,17	0,99	3,22				0,0	+0,62			
2	0,99	2,15			0,26	0,99	2,16				0,0	+0,57			
3	4,95	2,79			1,04	4,97	2,77				0,0	—0,4			
4	4,95	2,15			1,34	4,97	2,15				+0,55	0,0			
5	4,95	1,72			1,70	4,97	1,71				+0,47	—0,59			
6	4,95	1,29			2,20	4,97	1,28				+0,4	—0,8			
7	4,95	1,03			2,8	4,95	1,02				0,0	—0,8			
8	4,95	0,94			3,10	4,97	0,93				+0,45	—1,1			
9	4,95	0,66			4,18	4,93	0,64				—0,40	—3			
10	4,95	5,59	1,40		0,51	4,9	5,58	1,41			+0,7	—0,8	+0,8		
11	4,95	2,79	1,40		1,04	4,95	2,77	1,41			0,0	—0,4	+0,7		
12	14,07	6,00	1,40		1,50	13,9	4,99	1,41			—0,6	—0,2	+0,7		
13	4,95	1,72	1,40		1,70	4,97	1,71	1,41			+0,4	—1	+0,1		
14	4,95	1,29	1,40		2,20	4,97	1,28	1,40			+0,3	—0,9	0,0		
15	4,95	1,03	1,40		2,80	4,99	1,01	1,41			+0,7	—1,2	+0,7		
16	14,07	5,00	1,40	0,52	1,50	14,03	4,99	1,41	0,36	0,51	—0,3	—0,2	+0,6	—30	—0,6
17	14,07	5,00	1,40	1,57	1,50	14,03	4,99	1,41	0,44	1,57	—0,2	—0,3	+0,6	—72	0,0
18	14,07	5,00	1,40	2,62	1,50	14,03	4,98	1,41	0,52	2,64	—0,3	—0,4	+0,5	—81	+0,2

xonul III (constanta de stabilitate $K_{MY} = 2{,}04.10^{16}$) și din această cauză nu precipită cu oxina în mediu amoniacal. Din acest complex el poate fi deplasat ușor cu ioni de calciu, dar a cărui exces mic nu influențează dacă în soluție este adăugată o cantitate de 1—2 g de acetat de amoniu. Se procedează deci în felul următor: filtratului colectat de la separarea fierului i se adaugă ~ 5 ml de oxină, 1—2 g de acetat de amoniu și se corectează *p*H-ul cu amoniac la valoarea 8—9. Apoi soluția se aduce la fierbere și cu o soluție de azotat de calciu 5%, adăugată în picături, se deplasează cobaltul din complexonatul de cobalt, iar ultimul precipită cu oxina pe măsură ce este pus în libertate. După aglomerare se filtrează, se spală cu apă caldă, se usucă la 120°C timp de 1,5 oră, apoi se cîntărește $F = 0{,}1538$.

În felul acesta s-a reușit separarea unor catalizatori cu raportul Mo/Fe de la 0,5 pînă la 3 și cu un conținut în jur de 2% cobalt.

În tabela 1 sînt trecute rezultatele obținute pe probe cu cantități cunoscute de substanță.

Probele 1—9 reprezintă sisteme cu doi componenți luați în diferite rapoarte. La rapoarte mici, Mo/Fe, eroarea de analiză nu depășește ± 1%. La rapoarte Mo/Fe peste 3, eroarea determinării fierului depășește 1%, din care cauză metoda devine impracticabilă.

La rapoartele Mo/Fe între 0,5 și 2,8 & (probele 10—15) se poate determina și Co (1—2%), prin metoda descrisă, cu o eroare acceptabilă (sub 1%).

În cazul sistemelor cu patru componenți (probele 16—18) prezența nichelului în cantități mici (1—2%) nu aduce erori în plus la determinarea molibdenului, fierului și cobaltului prin metoda descrisă, dar el nu se poate determina în filtratul rămas după separarea cobaltului sau fierului, întrucît complexul pe care-l formează Ni cu complexonul III este foarte stabil ($K_{MY} = 4{,}17 \cdot 10^{18}$) și nu poate fi deplasat cu ușurință. Nichelul în acest caz se dozează pe o cotă-parte din soluția inițială, prin una din metodele cunoscute.

În tabela 2 sînt trecute rezultatele analizei a doi catalizatori conținînd trei (F_{43}) și patru (F_{40}) componenți, prin metoda propusă, comparativ cu rezultatele obținute printr-o metodă clasică de analiză. Reiese că în cazul metodei propuse, rezultatele nu sînt afectate. Ea prezintă avantaje prin faptul că reduce timpul de analiză prin simplificarea operațiilor, permițînd precipitarea selectivă a celor trei componenți aflați în soluție.

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE PRIN METODA PROPUSĂ COMPORATIV CU O METODĂ CLASICĂ ÎN CAZUL UNOR CATALIZATORI CU TREI SAU PATRU COMPONENȚI

Catalizatorul	Mo%		Fe%		Co%		Ni%
	metoda precipitării cu oxină	metoda precipitării cu $S(NH_4)_2$	metoda precipitării cu oxină	titrare cu $KMnO_4$	metoda cu oxină	precipitare cu α-nitrozo-β-naftol	în cota-parte din soluția inițială
F43	51,48	51,52	13,98	14,0	1,75	1,76	
F40	52,16	52,08	8,56	8,57	1,68	1,70	2,03

1. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică, Editura tehnică, 1961, p. 133.
2. Müller, Gerhard — Otfried. Praktikum der Quantitativen Chemischen Analyse, Leipzig, 1962, p. 210, 221 și 242.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Tehnologiile noi aplicate în industria anorganică pe plan mondial în ultimul an s-au axat în principal pe obținerea de îngrășăminte mai concentrate sau mai ieftine ținînd seama în special în cazul îngrășămintelor fosfatice de creșterea prețului sulfului și ca urmare de necesitatea înlocuirii acidului sulfuric cu acid azotic la atacul fosfaților naturali. În acest sens este de menționat un procedeu nou de obținerea nitrofosfaților pus la punct de Chemical Construction (S.U.A). care necesită temperaturi joase pentru eliminarea prin cristalizare a azotatului de calciu.

Power Gas, a pus la punct un procedeu de fabricarea sulfatului de amoniu folosind gipsul ca sursă de sulf.

Un procedeu interesant de obținere a sulfatului de amoniu din gazele de ardere conținînd bioxid de sulf a fost recent pus la punct în Japonia. În principal, noul procedeu constă din absorbția bioxidului de sulf într-o dispersie de bioxid de mangan cu formarea sulfatului de mangan. Prin tratarea acestuia cu amoniac, se obține sulfatul de amoniu și bioxid de mangan care se reintroduce în circuitul de fabricație. Procedeul apare interesant pentru termocentralele ce folosesc combustibil conținînd sulf.

În S.U.A. s-a elaborat un procedeu de tratarea apelor reziduale conținînd hidrogen sulfurat din instalațiile de prelucrarea țițeiului. Prin neutralizarea acestora cu amoniac se obține sulfură de amoniu, care după separare este descompusă în amoniac care poate fi folosit ca îngrășămînt și hidrogen sulfurat ce poate fi utilizat ca materie primă pentru acidul sulfuric.

Pentru obținerea hidrogenului în S.U.A. a fost elaborat un nou procedeu care constă din folosirea unui amestec de oxid de cupru-oxid de zinc, drept catalizator. În acest procedeu oxidul de carbon reacționează cu vaporii de apă la temperaturi relativ coborîte (circa 150°C) obținîndu-se un grad de conversie ridicat. Tot pentru obținerea hidrogenului însă de calitate ultrapură (99,999%) s-a pus la punct în cursul anului trecut un procedeu nou, însă mai economic decît procedeele elaborate pînă acum care foloseau metode criogenice sau difuziunea prin membrane de paladiu. Noul procedeu constă din adsorbția selectivă a hidrogenului obținut din instalațiile de reformare cu vapori, pe site moleculare, confecționate din cărbune activ sau silicagel.

În fabricarea acidului fosforic, în afara celor două procedee clasice, pe cale umedă și prin combustia fosforului, a apărut și un al treilea procedeu mixt. Acesta constă din utilizarea unui acid fosforic de 30% P_2O_5 obținut pe cale umedă ca mediu de absorbție pentru pentaoxidul de fosfor rezultat prin combustia fosforului. În acest mod se obține în condiții avantajoase un acid fosforic cu 72% P_2O_5 care prezintă o viscozitate mai redusă decît acidul fosforic obținut pe cale umedă și concentrat prin procedeele uzuale pînă la aceeași concentrație.

În Canada s-a elaborat la nivel de instalație-pilot un procedeu original de extracția clorurii de potasiu pe cale umedă. Procedeul valorifică diferența de temperatură dintre suprafața solului și adîncime, pentru cristalizarea directă a soluției extrase.

Un nou procedeu de fabricarea acidului sulfuric din gips, pus la punct în S.U.A., la nivel de instalație-pilot, constă din încălzirea gipsului în prezența unei cantități limitate de aer, cu descompunerea acestuia în oxid de calciu și bioxid de sulf.

În industria metalelor neferoase un procedeu nou de extracția cuprului din minereuri a fost recent pus la punct. Noul procedeu constă din solubilizarea minereurilor cu ajutorul acidului sulfuric și din trecerea soluțiilor diluate de sulfat de cupru peste schimbători de ioni. Cuprul reținut pe schimbătorii de ioni, se separă prin reducerea cu hidrogen obținîndu-se o pulbere fină. Se afirmă că în comparație cu procedeele convenționale pirometalurgice, noul procedeu hidrometalurgic necesită investiții mai reduse cu circa 30%.

În Japonia cenușile obținute din arderea piritelor sînt tratate cu o soluție de clorură de calciu și apoi încălzite într-o atmosferă oxidantă la temperaturi de peste 1 000°C. Granulele rezultate prin acest procedeu pot fi utilizate în furnale.

Pentru obținerea pulberii de fier în Canada s-a pus la punct un nou procedeu care constă din tratarea deșeurilor de fier cu acid clorhidric. Clorura feroasă rezultată este separată și comprimată sub formă de brichete. Hidrogenul rezultat în paralel este utilizat la reducerea clorurii feroase la fier și acid clorhidric, la temperatura de 800°C.

Pentru obținerea vanadiului în S.U.A. s-a elaborat un procedeu de electroliză, care utilizează clorura de vanadiu în stare topită drept electrolit. Folosind la anod un vanadiu de 99,5%, se obține pe un catod de molibden un vanadiu de 99,99% puritate.

În industria polimerilor sînt de semnalat următoarele procedee mai importante realizate în ultimul an pe plan mondial:

— Un procedeu de copolimerizarea etilenei cu butadiena elaborat în Italia de Montecatini-Edison, care utilizează un sistem de catalizatori de tip Ziegler incluzînd în principal clorură de dialchilaluminiu, precum și un complex alcătuit din tetraclorură de titan și trifenilfosfină.

— Coacerea peliculelor de lacuri și vopsele prin iradierea acestora după aplicarea lor pe suprafețe metalice reduce timpul de întărire la o secundă, conform unui nou procedeu pus la punct în Anglia.

— În Japonia, Mitsui Petrochem Ind. a elaborat un nou procedeu de polimerizare catalitică a propilenei diferit de procedeul Montecatini. Procedeul Mitsui care a fost experimentat într-o instalație-pilot cu o capacitate de producție de 120 t/an încă din anul 1966 se află în curs de industrializare într-o instalație cu o capacitate de producție de 24 000 t/an polipropilenă, al cărui cost este apreciat la 7 mil dolari.

Pentru fabricarea unor solvenți conținînd o fracțiune $C_{11}-C_{13}$, cu punct de fierbere de pînă la 200°C, în S.U.A. s-a pus la punct un procedeu de polimerizarea fracției C_3 folosind drept catalizator de polimerizare acidul fosforic.

În Japonia s-a pus la punct un procedeu pentru obținerea de polietilenă la presiuni ridicate și temperaturi ridicate care permite obținerea de polimeri ce pot fi prelucrați prin injecție sau suflare, obținîndu-se filme de polietilenă cu proprietăți optice foarte bune.

Tot în Japonia s-a elaborat un procedeu pentru obținerea de *cis*-polibutadienă prin polimerizarea 1-3-butadienei în prezența unui antioxidant și a unui solvent. Procedeul permite obținerea atît a cauciucului neextins cît și a celui extins.

Institutul francez de petrol a experimentat recent, la nivel de instalație-pilot, un nou procedeu de polimerizare catalitică a propilenoxidului care permite obținerea directă a unui homopolimer fără a necesita operația de copolimerizare.

Noul procedeu se afirmă că duce la un preț de cost al cauciucului obținut de 0,4 dol/kg față de 0,55 dol/kg cît revine un copolimer cu proprietăți similare.

În Japonia se află în curs de experimentare un nou procedeu de fabricarea pielii din deșeuri de piele din care după eliminarea sărurilor de crom și neutralizarea masei rezultate fibrele de cologen sînt supuse unui proces de împîslire.

Pentru vopsirea fibrelor acrilice, în S.U.A. s-a pus la punct o metodă care constă din folosirea împreună a două tipuri de fibre și anume una receptivă la coloranții acizi și a doua receptivă la coloranții cationici. Prin folosirea unor fire confecționate din astfel de fibre se pot fixa simultan două culori diferite prin imersarea firelor într-o singură baie de vopsire.

Tehnologiile noi aplicate în industria chimică organică, în ultimul an pe plan mondial constituie rezultatele eforturilor de cercetare axate în principal pe obținerea de materii prime în condiții cît mai avantajoase din punct de vedere economic.

Din acest punct de vedere poate fi dat ca exemplu procedeul de obținere a acetilenei și etilenei pus la punct de Kureha-Japonia prin cracarea unei game foarte largi de hidrocarburi începînd de la țițeiul brut și pînă la benzină, procedeu ce este considerat de unii specialiști din S.U.A. a fi cel mai avantajos din cele puse la punct pînă acum pentru obținerea acestor hidrocarburi.

Un alt procedeu ce a trezit mult interes în cursul anului care a trecut se referă la obținerea acetilenei cu ajutorul unui arc electric amplasat într-un cîmp magnetic rotativ. Industrializat de Du Pont într-o instalație cu o capacitate de producție de 25 000 t/an, acest procedeu permite obținerea acetilenei cu un randament de 75% pornind de la butan. Consumul ridicat de energie electrică de circa 6,6 kWh/kg de acetilenă și prețul ridicat al materiei prime de bază a dus la situația opririi instalației menționată în luna iulie 1968, datorită nerentabilității procedeului.

În Italia SNIA—VISCOZA a pus la punct un procedeu de obținere a caprolactamei din toluen, aer, hidrogen, amoniac și oleum, ce apare a fi avantajos.

În R. F. a Germaniei în aceeași perioadă s-a elaborat un procedeu de fabricarea epsilon-caprolactonei pornind de la ciclohexanonă și apă oxigenată:

Apa oxigenată reacționează cu acidul acetic cu formare de acid peracetic care oxidează la rîndul său ciclohexanona la caprolactonă. Acidul acetic regenerat este introdus în circuit. Procedeul, pus la punct de Degussa este experimentat într-o instalație-pilot.

În Franța, Institutul francez de petrol a elaborat un procedeu nou de obținerea ciclohexanonei de 99,7% prin dehidrogenarea unui amestec de ciclohexanol-ciclohexanonă.

Dimetilsulfoxidul se obține în Japonia printr-un nou procedeu pus la punct de Toyo care folosește ca materii prime metanolul și un amestec de gaze conținînd minimum 50% hidrogen sulfurat, și bioxid de carbon sau sulfură de carbon precum și oxigen cu o puritate de minim 99%, în prezență de catalizator.

Etanolaminele se obțin în S.U.A. conform unui procedeu pus recent la punct din amoniac și oxid de etilenă la temperaturi și presiuni ridicate. Proporția dintre cele trei produse rezultate din reacție și anume dintre mono, di, și trietanolamină sînt determinate de condițiile la care este supus reactorul. În domeniul pirolizei este de semnalat o instalație de etilenă cu o capacitate de 220 000 t/an pe o singură linie tehnologică realizată de Kellog în S.U.A. în care toate pompele și compresoarele sînt centrifugale acționate cu abur generat de gazele reziduale, astfel încît întreaga linie tehnologică nu necesită aport de energie din exterior.

Procedeul de obținerea glicerinei din alcool alilic și acid peracetic este în curs de industrializare în S.U.A. într-o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an glicerină și 22 000 t/an acid acetic. Procedeul conține trei faze și anume: Conversia catalitică a oxidului de propilenă la alcool alilic, oxidarea acetaldehidei cu aer la acid peracetic care reacționează cu alcoolul alilic cu formarea glicidolului și a acidului acetic și combinarea glicidolului cu apa cu formarea glicerinei.

Pentru obținerea izoprenului, Institutul francez de petrol a pus la punct la nivelul unei instalații-pilot cu o capacitate de producție de o tonă pe zi, un procedeu catalitic în două trepte ce folosește ca materii prime izobutilena sub formă de fracții C_4 și metanolul. Se afirmă că izoprenul rezultă prin acest procedeu cu randament foarte bun și de o calitate corespunzătoare pentru a fi supus polimerizării.

În sinteza metanolului procedeul I.C.I. industrializat în Anglia constituie o adevărată cotitură datorită presiunilor relativ reduse la care lucrează (circa 50 atm).

Pentru anhidrida ftalică BASF din R. F. a Germaniei a pus la punct noi catalizatori pentru oxidarea *o*-xilenului care permit construirea de reactoare de capacități mari. Randamentele bune de reacție obținute permit să se întrevadă o largă aplicație a acestui procedeu.

Propilenoxidul se obține la nivel de instalație-pilot prin oxidarea directă a propilenei cu oxigen într-un solvent de tipul propilenglicoldiacetatului la temperaturi variind între 160 și 250°C și presiuni variind între 35 și 70 atm. Randamentele obținute de Monsanto (S.U.A.) în acest procedeu sînt de 40—50% oxid de propilenă, 10—20% acid acetic precum și alte produse.

Pentru obținerea xilenilor Universal Oil Products (S.U.A.) a elaborat un nou procedeu de hidroizomerizare catalitică în care se folosește ca materie primă fracția C_8. Noul procedeu denumit „ISOMAR" permite trecerea etilbenzenului existent în fracția C_8, în orto-xilen. Se afirmă că prin acest procedeu se obțin și *m*- și *p*-xilenul cu randamente bune.

Orto-xilenul se obține și prin disproporționarea toluenului, în paralel cu benzenul pe baza unui procedeu, recent pus la punct în S.U.A. În domeniul xilenilor, mai este de menționat un procedeu pus la punct de ESSO pentru obținerea *p*-xilenului prin izomerizarea *m*-xilenului precum și un procedeu de cristalizare fracționată pentru separarea *p*-xilenului de 99,8% printr-o singură treaptă fracționară, pus la punct de Institutul francez de petrol.

Pentru obținerea metilciclopentanului în R. D. Germană s-a elaborat un procedeu semicontinuu de izomerizarea ciclohexanului care folosește drept catalizator clorura de aluminiu. Ca materie primă se poate folosi o fracție C_6 ce conține ciclohexan. Produsul rezultat se obține cu o puritate de 90—95%.

Ciclooctadiena și ciclododecatriena se pot obține pe baza unor cercetări în fază semiindustrială efectuate de Toyo—Japonia din butadienă în orice proporții în funcție de compoziția catalizatorilor folosiți. Drept catalizator de bază se folosește un compus organic al nichelului.

În U.R.S.S. s-a elaborat un nou procedeu de obținerea fibrelor de carbon prin piroliza celulozei care constă din pretratarea acesteia cu săruri de bariu sau de magneziu ai acidului polianhidrouronic înaintea oxidării fibrelor cu acid azotic. Prin piroliza celulozei astfel tratate se obțin fibre de carbon ce prezintă o stabilitate superioară în comparație cu cele obținute prin procedeele uzuale.

Ureea, cel mai concentrat îngrășămînt solid cu azot, a cîștigat un larg teren aplicativ în agricultură în ultimii ani datorită avantajelor importante pe care le prezintă:

— concentrație ridicată în azot (circa 45%);
— solubilitate totală în sol;
— nu provoacă tulburări de creștere la nici o cultură;
— poate fi aplicat pe orice sol.

În fabricarea ureei, reciclarea carbamatului netransformat pune probleme tehnice deosebit de grele.

De obicei această reciclare se face sub forma unui amestec de bioxid de carbon-amoniac obținut prin detentă la presiunea atmosferică. O reciclare a acestui amestec fără separarea prealabilă în componenți duce la precipitarea carbamatului în compresor și la necesitatea ridicării temperaturii de lucru pentru prevenirea acestei precipitări, situație ce poate deveni oneroasă în anumite cazuri. Majoritatea procedeelor de fabricarea ureei se deosebesc prin metodele de lucru folosite la reciclarea gazelor în vederea obținerii unui randament maxim de uree.

O altă caracteristică a instalațiilor de uree constă în marea corosivitate a reactanților în special în reactor și pe conductele de legătură a acestuia.

Pentru combaterea acestor fenomene s-au adoptat soluții din cele mai diferite ca acoperiri cu zirconiu sau folosirea unui circuit de ulei (procedeul Pechiney) sau adaos de oxigen (procedeul Stamicarbon).

În sfîrșit un al treilea aspect ce trebuie avut în vedere în fabricarea ureei este cel al prevenirii formării biuretului a cărui concentrație crește cu cît produsul este menținut timp mai îndelungat la temperaturi ridicate.

Procedeele mai importante pentru fabricarea ureei sînt următoarele:

— Procedeul Lonza—Lummus care folosește amoniacul în exces (4—4,5/1) într-un reactor adiabatic la 200°C. Purificarea produsului la ieșirea din reactor decurge în trei faze după cum urmează:

— amoniacul în exces este eliminat într-o coloană de descompunere primară prin detență la 15 at. Carbamatul cald dă prin descompunere amoniac și bioxid de carbon, care după spălarea ca o soluție apoasă de amoniac sînt recirculate în reactor;

— faza lichidă conținînd uree în apă și cantități mici de curbamat este destinsă și apoi încălzită într-o coloană de descompunere secundară la presiunea atmosferică. Gazele provenite din descompunerea carbamatului rezidual sînt recirculate;

— amoniacul rezidual și o parte din apă sînt separate prin distilare, iar soluția de uree rezultată este supusă concentrării și apoi granulării.

— Procedeul Toyo-Koatsu care folosește amoniac în exces la 190°C și 230 at. În acest procedeu descompunerea carba-

matului are loc în două trepte şi anume: mai întîi la presiune înaltă şi apoi la presiune joasă. Soluţia de uree rămasă este filtrată şi apoi concentrată sub vid.

— Procedeul Stamicarbon la care varianta cu stripare cu bioxid de carbon constituie varianta cea mai modernă, sinteza decurge la presiuni variind între 120 şi 150 at, la temperaturi variind între 170—190°C într-un raport molar NH_3/CO_2 variind între 2,4 şi 2,8. La ieşirea din reactor masa de reacţie este stripată cu un curent de bioxid de carbon la presiunea la care a avut loc reacţia, într-un striper încălzit cu abur de 25 at. Carbamatul netransformat este disociat în amoniac şi bioxid de carbon care sînt reciclate fără pompă cu gazele proaspete în reactor. Soluţia de uree ce conţine încă NH_3 şi CO_2 este destinsă la 2—5 at şi prin încălzire simultană purificată de cele două gaze şi de vaporii de apă. Soluţia de uree se supune concentrării prin evaporare dacă se urmăreşte obţinerea unui produs cu un conţinut de 0,9% biuret. Prin cristalizare se obţine un produs cu un conţinut de 0,3% biuret. Efectele de coroziune sînt neglijabile datorită prezenţei unei mici cantităţi de oxigen în amestecul de reacţie, fapt ce permite folosirea oţelului inoxidabil la majoritatea utilajelor.

Utilizarea parţială a căldurii de formarea carbamatului pentru producerea de vapori în loc de absorbţie a acestuia în apă duce la o reducere a consumului de apă de circa 50%.

Procedeul Vulcan-Cincinati care constă din folosirea unui amestec NH_3/CO_2 într-un raport molecular de 4—4,5/1 la temperatura de 250°C şi la presiunea de 280 atm permite obţinerea unui grad de conversie al bioxului de carbon la carbamat de 85%. În acest procedeu ureea topită şi carbamatul neconvertit trec într-o coloană de descompunere primară din care circa 90% din carbamat se descompune în amoniac şi bioxid de carbon care sînt eliminate. În coloana de descompunere secundară cantitatea de bioxid de carbon existentă în ureea introdusă nu depăşeşte 1,5% din cea iniţială. Descompunerea în continuare a carbamatului avînd loc în prezenţa amoniacului în exces, formarea biuretului este minimă.

Soluţia de uree este introdusă într-un evaporator centrifugal cu manta de încălzire şi cu talere rotative.

Deshidratarea ureei are loc într-un curent de aer, la temperaturi relativ joase pentru evitarea formării biuretului. Procedeul Snam-Progetti în care recircularea carbamatului decurge într-o singură fază la presiune înaltă, foloseşte un amestec de amoniac, bioxid de carbon de 3,5 pînă la 5/1 la 130—150 atm la temperaturi cuprinse între 150 şi 180°C. Coloana de descompunere lucrează la 160—200°C la presiunea de 130—150 atm.

Consumurile specifice ale procedeelor enumerate diferă relativ puţin de la un procedeu la altul, ele înscriindu-se în următoarele limite:

— bioxid de carbon	760—780 kg/t
— amoniac anhidru	560—580 kg/t
— energie electrică	150 kWh/t
— aburi	1—2 t/t
— apă de răcire	60—130 m³/t

Amoniacul constituie în prezent produsul de cel mai mare tonaj al industriei petrochimice, pentru realizarea lui afectîndu-se în ultimii ani pe plan mondial cele mai mari investiţii. În ultimile două decenii producţia mondială de amoniac a crescut de la 3 la 30 mil. t nivel ce se află încă sub necesarul real al omenirii. Dacă un necesar optim de amoniac ar reprezenta 25 kg/an pe cap de locuitor şi dacă se ţine seama de indicele actual de creştere al populaţiei la nivelul anului 1980 necesarul de amoniac al omenirii este estimat la 100 mil. t anual. Acest necesar ar putea fi acoperit de industria petrochimică care se apreciază că va prelucra la acea dată circa patru miliarde de tone de hidrocarburi, necesarul de hidrocarburi pentru industria azotului reprezentînd numai 2% din această cantitate.

Creşterea rapidă a producţiei de amoniac şi necesitatea obţinerii unor îngrăşăminte azotoase cu un preţ de cost cît mai redus a dus la o largă diversificare a procedeelor, fiecare din acestea prezentînd în mod inerent o serie de avantaje şi dezavantaje.

Pentru obţinerea hidrogenului o serie de instalaţii aplică procedee de reformare cu vapori (Kellogg, Foster Whelher, Braun, Fluor Corp, Udhe, Heurtey etc.), care cuprind 8 etape succesive pentru obţinerea amoniacului şi anume:

— obţinerea hidrogenului în reformerul primar în prezenţa catalizatorilor de nichel la presiunea de 28 at şi temperatura de 800°C;

— amestecarea gazelor rezultate din reformerul primar cu aer preîncălzit într-un reformer secundar din care rezultă un amestec de oxid şi bioxid de carbon precum şi hidrogen şi azot în proporţiile necesare sintezei amoniacului;

— trecerea amestecului de gaze prin două convertizoare montate în serie în care oxidul de carbon este trecut în bioxid de carbon cu formare de hidrogen;

— răcirea gazelor şi spălarea acestora cu monoetanolamină pentru reţinerea bioxidului de carbon;

— introducerea gazelor într-un metanizor în care oxidul şi bioxidul de carbon rămase sînt hidrogenate la metan şi apă;

— răcirea şi comprimarea gazelor precum şi amestecarea acestora cu amoniac recirculat precum şi trecerea acestora peste un filtru de ulei la 350 at;

— răcirea în continuare a gazelor şi trecerea acestora printr-un separator secundar din care amoniacul reciclat şi recondensat este trimis la separatorul primar, iar amestecul de azot şi hidrogen este trimis în coloana de sinteză;

— după trecerea printr-o coloană de separare din care se separă amoniacul anhidru, gazele nereacţionate sînt fie reciclate, fie folosite la încălzirea reformerelor.

Procedeul C.F.Braun aduce cîteva modificări interesante fluxului menţionat şi anume:

— în reformerul secundar se introduce o cantitate de aer în exces (30—50%), care permite folosirea de compresoare antrenate de turbine;

— filtrul de ulei este înlocuit cu o coloană de site moleculare care reţin apa şi alte produse secundare şi cu o instalaţie de purificare criogenică în care gazul este rectificat, azotul în exces şi metanul fiind eliminate.

Procedeul de obţinere a amoniacului folosind oxidarea parţială a hidrocarburilor pentru obţinerea hidrogenului se bazează pe metoda TEXACO care poate fi reprezentată prin următoarele trei faze:

— prepararea oxigenului industrial pur într-o unitate de aer lichid integrată într-o instalaţie de amoniac;

— arderea parţială a hidrocarburilor în oxigen sub presiune, fără catalizator;

— după eliminarea oxidului de carbon combinarea directă a hidrogenului cu azotul provenit din instalaţia de lichefiere a aerului.

Procedeele de oxidare parţială prezintă, faţă de cele de reformare cu vapori, avantajul că pot lucra la presiuni mai joase şi că necesarul de hidrocarburi pentru obţinerea hidrogenului este cu circa 15% mai redus.

Căile adoptate de numeroasele firme deţinătoare de procedee pentru reducerea preţului de cost al amoniacului sînt numeroase şi pot fi grupate după cum urmează:

— creşterea capacităţii de producţie a liniilor tehnologice de la 400 la 1 000 t/zi şi chiar la 1500 t/zi.

Instalaţiile de amoniac aparţinînd firmei Esso amplasate la Rotterdam şi folosind procedeul Braun produce curent 1500 t/zi. Pe această cale se realizează economii importante atît în ceea ce priveşte investiţiile cît şi în ceea ce priveşte cheltuielile de exploatare;

— ridicarea presiunii de reformare la peste 30 de at, în cazul utilizării procedeelor de reformare cu vapori, care permite reducerea cheltuielilor de comprimare precum şi reducerea dimensională a utilajelor;

— utilizarea de catalizatori care deplasează echilibrul de conversie a oxidului de carbon spre dreapta la temperaturi joase cu formarea de bioxid de carbon în condiţii optime de eliminare;

— reducerea presiunii de lucru în coloana de sinteză a amoniacului care permite înlocuirea compresorilor alternativi acţionaţi de motoare electrice cu compresoare rotative acţionate de turbine;

— integrarea fabricării gazului de sinteză cu cea a amoniacului realizîndu-se economii de calorii prin recuperarea de abur de presiune ridicată care după destindere poate fi utilizat şi la încălzirea diverselor utilaje.

Dintre cele patru materii prime diferite care pot fi utilizate pentru obţinerea hidrogenului necesar sintezei amoniacului şi anume: cărbunii, gazele naturale, gazele de rafinărie şi fracţiunile petroliere lichide, gazele naturale rămîn pe departe cea mai economică materie primă.

În S.U.A., se obţin în medie 0,8 t amoniac dintr-o mie de metri cubi de gaze naturale.

În Europa unde gazele naturale sînt descoperite şi valorificate numai în cîteva ţări, materia primă de bază pentru obţinerea

hidrogenului o constituie fracțiunile petroliere lichide, disponibilitatea rafinăriilor în hidrocarburi gazoase fiind relativ limitată. În general pornind de la hidrocarburi lichide consumul acestora este de ordinul a o tonă pe tona de amoniac. Analizele economice recent efectuate în Anglia ca urmare a zăcămintelor de gaze naturale descoperite în ultimii ani în Marea Nordului au dus la concluzia că dezvoltarea industriei amoniacului în această țară pe gaze naturale, constituie soluția cea mai avantajoasă, în prezent examinîndu-se posibilitatea trecerii unor instalații existente de pe hidrocarburi lichide la gaze naturale în vederea menținerii acestora în funcțiune în condiții competitive.

Industria chimică sovietică a cunoscut o dezvoltare foarte susținută în ultimii ani. În anul trecut, nivelul producției a fost de peste 294 de ori mai mare decît în anul 1913, Combinatul chimic de la Voskresensk producînd singur de douăzeci de ori mai multe îngrășăminte decît producea întreaga Rusie înainte de Revoluție.

În ultimii ani, în industria chimică din U.R.S.S. s-au realizat importante progrese și pe linie tehnologică, în paralel cu dezvoltarea producției. Astfel, a crescut substanțial conținutul în substanțe nutritive a îngrășămintelcr, s-au realizat noi produse macromoleculare, rezistente la temperaturi de 250—400°C, noi insecticide inofensive pentru oameni, animale și insecte utile, noi tipuri de materiale tensio-active, noi coloranți, un larg sortiment de produse macromoleculare rezistente la șoc pentru industria de construcții și altele.

În Uniunea Sovietică nu există vreo regiune industrială în care industria chimică să nu se fi dezvoltat în ultimii ani. Mari combinate chimice au fost construite și puse în funcțiune în Asia Centrală, Kazakhstan, Siberia, Bielorusia, Lituania, Letonia, Estonia, în Transcaucazia și în alte numeroase regiuni ale U.R.S.S. Această dezvoltare a dus la o creștere a productivității muncii și la o reducere a cheltuielilor de producție.

Baza de materii prime s-a lărgit considerabil, țițeiul și gazele naturale înlocuind în măsură tot mai mare materiile prime de proveniență agricolă.

S-au descoperit și dat în exploatare importante zăcăminte minerale necesare industriei chimice, ca săruri de potasiu în Urali, în Bielorusia și în Ucraina, fosforite în peninsula Kola și în Asia Centrală, sulf în Ucraina și altele.

În perioada 1959—1965, industria chimică sovietică a adus beneficii de aproape opt miliarde de ruble. Ținînd seama de utilizarea mereu în creștere a produselor chimice în economia națională, beneficiul total este evaluat la 15—16 miliarde ruble pentru aceeași perioadă.

În Uniunea Sovietică, chimia a devenit unul dintre principalii factori de progres tehnic al economiei naționale. Progresele științei au permis realizarea unor produse de sinteză a căror utilizări sînt atît de importante, încît acestea au devenit de neînlocuit.

În cursul actualului plan cincinal, în U.R.S.S. se prevede o dublare a producției industriei chimice.

În tabela ce urmează se indică în medii anuale capacitățile de producție construite și puse în funcțiune în perioada 1959—1966 și 1966—1970.

	1959—1966	1966—1970
Îngrășăminte, mil t unități convenționale	3,2	8
Acid sulfuric, mii t	568	1 630
Sodă caustică, mii t	82	242
Fibre chimice, mii t	39	105

Oamenii de știință din institutele de specialitate în colaborare cu cercetătorii de la Institutul de cataliză al secției siberiene a Academiei de științe a U.R.S.S. lucrează în prezent la simularea matematică și la optimizarea proceselor tehnologice din industria chimică pentru noile instalații. În paralel se depune o activitate susținută pentru automatizarea instalațiilor existente pentru a elimina pe cît posibil influența factorilor subiectivi în procesul de producție.

În anul acesta, în industria chimică — pe baza experienței cîștigate de către 16 întreprinderi în anul trecut, se vor introduce noi metode de planificare și stimulare economică. În cursul primului trimestru al acestui an, 19 întreprinderi au adoptat noul sistem, experiența acumulată confirmînd pe deplin eficacitatea acestor măsuri.

Industria chimică poloneză cunoaște în actualul cincinal un volum de investiții de 76—78 miliarde zloți, echivalent cu volumul de investiții afectat acestei ramuri industriale în ultimii 15 ani precedenți (1950—1965).

La nivelul anului 1970, valoarea producției globale a industriei chimice poloneze va atinge 120 miliarde zloți, ceea ce reprezintă o creștere de 84% față de anul 1965. Prin această dezvoltare, ponderea industriei chimice în ansamblul producției industriale a R. P. Polone va crește în actualul cincinal de la 9 la 14%.

În industria anorganică se prevede o largă dezvoltare a producției de îngrășăminte, a acidului sulfuric, a acidului fosforic, a sodei și a clorului.

Astfel, producția de îngrășăminte fosfatice va crește de la 344 mii t P_2O_5 în anul 1965, la 720 mii t în anul 1970, iar cea de îngrășăminte azotoase de la 394 mii t azot în 1965 la 1 180 t în anul 1970. Ca urmare a acestei dezvoltări se apreciază că în anul agricol 1969—1970 agricultura poloneză va dispune de o cantitate de îngrășăminte chimice corespunzătoare la circa 65 kg N/h și 45 kg P_2O_5/ha. Producția de acid sulfuric va crește de la 1 060 000 t în 1965 la 2 080 000 t în anul 1970, iar cea de sulf de la 430 000 la 750 000 t în aceeași perioadă. Producția de sodă calcinată va crește de la 614 000 t în 1965 la 775 000 t în 1970, iar cea de clor de la 96 000 la 195 000 t. În industria chimică organică, în cursul acestui cincinal producția de produse petrochimice va cunoaște un ritm de dezvoltare neîntîlnit. Capacitatea de prelucrare a rafinăriilor va spori de la 3 500 000 t în 1965 la 7 500 000 t în 1970. Ca urmare a lărgirii bazelor de materii prime, producția de materiale plastice va spori de la 117 700 t în 1965 la 348 000 t în 1970, iar cea de cauciuc sintetic de la 39 200 t în 1965 la 72 000 t în 1970. Producția articolelor de cauciuc va spori în aceeași perioadă de la 189 000 t la 314 000 t, iar cea de coloranți de sinteză de la 15 100 la 26 800 t. Producția de fibre chimice va crește de la 104 000 t în 1965 la 158 000 t în 1970, din care producția de fibre sintetice va crește de la 21 600 t la 63 800 t.

În R. P. Polonă se fabrică două tipuri de fibre sintetice similare lînii și anume Elana în uzina de la Torun și Amilana. Prin extinderea capacităților de producție existente, producția acestor fibre va spori de la 8 000 t în 1965 la circa 35 000 t în 1970.

În industria polimerilor, în afara extinderii capacităților de producție a unor materiale plastice existente, ca policlorura de vinil, polietilena și polistirenul, se întrevede introducerea în fabricație pe scară industrială de rășini epoxidice, de poliesteri și de rășini alchidice.

Pentru dezvoltarea industriei anvelopelor se prevede în afara sporirii producției de cauciuc sintetic și construirea unor uzine pentru fabricarea rețelelor cord și a negrului de fum.

Prin lărgirea bazei de materii prime organice se creează și condițiile dezvoltării industriei de medicamente, al cărei volum de producție va spori de la 6,64 miliarde zloți în 1965, la 10,315 miliarde zloți în 1970.

Industria chimică poloneză colaborează pe scară largă cu celelalte țări membre ale CAER în cadrul acordurilor de specializare.

★ ★ ★

UTILIZĂRILE PE SCARĂ DIN CE ÎN CE MAI LARGĂ A LASERULUI ÎN DIFERITE DOMENII DE ACTIVITATE au făcut ca în special pentru tipurile care folosesc monocristale să se treacă la sintetizarea acestora sau înlocuirea lor cu produse noi, care duc la un randament cuantic satisfăcător. Astfel, în Japonia s-a realizat un procedeu pentru fabricarea monocristalului de wolframat de calciu, care duce la un preț de cost corespunzător la 1/7 din prețul unitar de import. Capacitatea oscilatorie a noului produs în combinație cu neodymul este în schimb jumătatea celei corespunzătoare cristalelor ytrium-aluminiu prezentînd totuși avantajul că necesarul de energie este jumătate din cel solicitat de cristalul clasic de rubin.

O NOUĂ CONDUCTĂ PENTRU TRANSPORTUL ETILENEI (CIRCA 200 000—250 000 t/an) URMEAZĂ A FI PUSĂ ÎN FUNCȚIUNE ÎN SCURT TIMP ÎN R. F. A GERMANIEI

Etilena, care va fi transportată pe o conductă în lungime totală de 135 km, între localitățile Kelsterbach și Wesseling, va servi ca materie primă pentru un complex mare petrochimic.

Conducta de bază din oțel cu un diametru de 250 mm este acoperită cu două straturi de polietilenă, care o va proteja de efectele coroziunii și ale eventualelor deteriorări la montaj. Transportul se va efectua sub formă de etilenă gaz — calitate corespunzătoare pentru polimerizări — la o presiune de 42 at.

În următorii ani se prevede montarea unor noi conducte pentru o capacitate de 450 000 t/an etilenă.

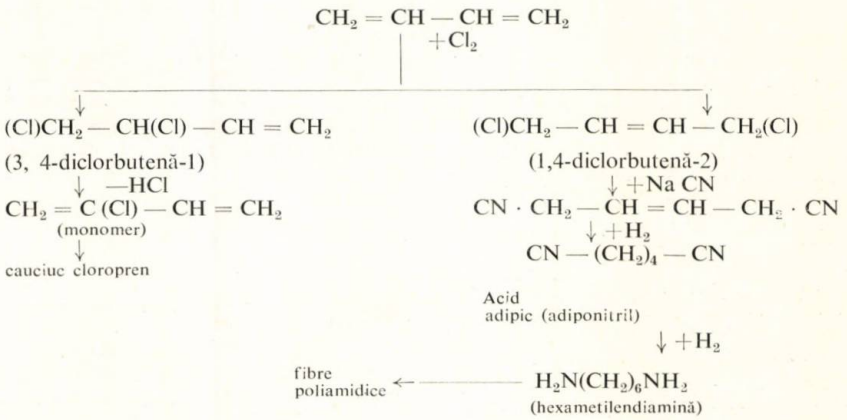
REALIZAREA ÎN ULTIMA VREME A UNOR UNITĂȚI DE PIROLIZĂ A FRACȚIUNILOR PETROLIERE DE MARE CAPACITATE (400 000—450 000 t/an ETILENĂ) au pus în fața consumatorilor problema găsirii unor noi debușeuri și pentru subprodusele — butene și butadienă — care se obțin o dată cu principalele olefine (etilenă și propilenă) în cantități mai mari.

Una din alternative o oferă un procedeu din R. F. a Germaniei care permite prin „oxicracare" fabricarea acidului acetic din butan. Această tehnologie apare atractivă deoarece dintr-un mol de butenă se pot obține doi moli de acid acetic. Rămîne ca realizarea unei instalații industriale să confirme avantajele economice ale acestui procedeu.

O altă cale o constituie cea prin care se valorifică butenele la fabricarea monomerului pentru cauciucul cloropren.

În Anglia s-a realizat un procedeu care folosește ca materie primă normal-butenele sau butadiena pe baza cărora se fabrică monomerul pentru cauciucul cloropren. Acest procedeu ar putea oferi avantaje față de cel care folosește acetilena (dezvoltat pe scară industrială în S.U.A.). Există totuși, se pare, impedimentul datorat faptului că prin clorurarea butadienei, în urma adiției, în afara izomerului 3,4-diclorbutenă-1, care duce prin dehidroclorurare la monomerul respectiv ($CH_2 = CH—C(Cl) = CH_2$), se obțin și cantități importante din izomerul 1,4-diclorbutenă-2, care neavînd utilizări importante și desfacere asigurată, greva costurile de fabricație. Pentru evitarea acestei situații în Anglia și Franța s-au făcut cercetări pentru izomerizarea catalitică a componentului 1,4 în 3,4, dar și aceasta nu a rezolvat complet problema, deoarece în final rămîneau anumite cantități din izomerul 1,4, care trebuiau separate prin distilare. În afară de aceasta trebuie menționat faptul că necesarul de cauciuc cloropren nu justifică realizarea unor capacități mari de producție, al căror efect economic scăzut ar fi în continuare diminuat și datorită existenței unui produs fără desfacere.

Pornindu-se de la această situație, în Japonia s-a trecut la realizarea pe scară industrială a unor instalații, care bazate pe tehnologia inițială engleză, valorificau și izomerul 1,4 prin utilizarea lui ca materie primă la fabricarea intermediarilor pentru plastifianți și fibre sintetice. Schema propusă este următoarea:



O primă instalație care se va pune în funcțiune recent va avea o capacitate de 6 000 t/an cloropren și 4 300 t/an hexametilendiamină, într-o a doua etapă urmînd a fi extinsă la 10 000 t/an cloropren și 11 000 t/an hexametilendiamină.

CREȘTEREA NECESARULUI ȘI LĂRGIREA PALETEI DE COLORANȚI A FĂCUT CA O SERIE DE MARI PRODUCĂTORI DIN R. F. A GERMANIEI SĂ SE REORGANIZEZE ȘI SĂ FACĂ ÎN SPECIAL INVESTIȚII ÎN DOMENIUL CERCETĂRILOR APLICATIVE ȘI COMERCIALIZĂII ACESTOR PRODUSE. Ca un exemplu al modului cum sînt abordate aceste probleme poate fi citată situația unei companii vest-germane care a trecut la realizarea unui nou centru de cercetări cu o suprafață de 5 000 m², valoarea investițiilor ridicîndu-se la circa 1,5 mil. ruble. Prin aceasta, numărul total al personalului care este antrenat în lucrări de cercetare aplicativă în acest sector, se ridică la 700 persoane la care se adaugă încă 150 de specialiști în R. F. a Germaniei și în străinătate pentru aplicare și comercializare în principalele zone consumatoare, fiind dotate cu laboratoare mai mici.

Din circa 1 800 tipuri de coloranți, cît produce firma respectivă în prezent, 135 au fost introduși în 1966 și 78 în ultimul an, iar circa 65% din producția companiei este destinată pieții interne și 35% la export. Investițiile cele mai mari s-au făcut în domeniul coloranților reactivi, unde o capacitate de 2 000 t/an este pusă în funcțiune în acest an. Valoarea investiției se ridică la circa 5 mil. ruble.

O INSTALAȚIE DE FURFUROL CU O CAPACITATE DE 2 000 t/an care a costat circa 1 mil. dolari a intrat în funcțiune în Italia, fiind considerată ca cea mai mare unitate din Europa occidentală.

Firma care exploatează instalația își propune să valorifice în întregime produsele secundare rezultate și în primul rînd celuloza care se folosește ca agent de umplutură.

INSTALAȚIILE MARI DE PIROLIZĂ A FRACȚIILOR LICHIDE PETROLIERE AU DUS LA SITUAȚIA CĂ ÎN MAJORITATEA ȚĂRILOR CU INDUSTRIE CHIMICĂ DEZVOLTATĂ ÎNCEPE SĂ SE CONTUREZE DE PE ACUM UN DEFICIT DE MATERIE PRIMĂ (BENZINA ȘI MOTORINA). Astfel, în Japonia, în timp ce cererea de benzină grea nafta a crescut în perioada 1960—1965 cu un ritm mediu anual de 56%, în aceeași perioadă creșterea capacității de rafinare a marcat un ritm mediu anual de numai 15%.

În 1968, cererea de benzină și fracții lichide nu este acoperită cu 1 mil. t, care vor trebui să fie procurate din import. Situația aceasta se va menține conform ultimelor prognoze și în viitor cînd creșterea anuală va fi pînă în 1971 de circa 15%. Principalii consumatori sînt producțiile de etilenă, gaz de oraș și amoniacul sintetic. La aceasta se adaugă și faptul că datorită deficitului, prețurile la fracțiile de benzină sînt în continuă creștere. Pentru evitarea acestei situații, organele de stat din Japonia au inițiat un program de cercetare de cinci ani pentru realizarea unui procedeu de fabricare a olefinelor (etilenă și propilenă) direct din țiței. Sub aspect economic aceasta se justifică deoarece prețul țițeiului se situează cu 20% sub cel al benzinelor.

Pînă în prezent programul menţionat s-a materializat în procedee în curs de experimentare în staţii-pilot şi anume:

1. Procedeul universităţii din Tokyo — denumire prescurtată „K.K" care se bazează pe piroliza ţiţeiului într-un reactor cu pat fluidizat de cocs. Cocsul se formează din asfalturile conţinute chiar în ţiţei, care prin cracare termică se descompun în particule fine care părăsesc cuptorul împreună cu gazele brute de cracare. Gazele sînt separate într-un ciclon, iar cocsul trece într-un regenerator unde în prezenţă de abur şi prin încălzire suplimentară cu păcură, sub formă de pat fluidizat, cocsul se încălzeşte la o temperatură de circa 900°C. Cu această temperatură cocsul reintră în reactorul de piroliză pe la baza sa şi menţine temperatura patului fluidizat din aceasta la circa 800°C, temperatură la care are loc cracarea. Noutatea procedeului descris o constituie folosirea cocsului ca purtător de căldură cu procedee similare din Europa Occidentală, care utilizează mase ceramice sau bile de aluminiu. Spre deosebire de acestea se revendică pentru noul procedeu avantajul de a nu duce la erodarea instalaţiei şi a avea o eficienţă a balanţei termice mai mari. Lucrările de experimentare într-un micro-pilot cu o capacitate de 50 kg ţiţei/zi se găsesc în fază finală şi urmează să se treacă la verificarea principalelor date într-un pilot cu o capacitate de prelucrare de 5 t/zi ţiţei. Se estimează că instalaţia industrială va trebui să aibe o capacitate de 110 000 t/an etilenă, cuptorul şi regeneratorul respectiv urmînd să coste jumătate din valoarea investiţiilor pentru un cuptor de piroliză, pe procedeul bazat pe cracarea benzinei. Etilena va reveni la circa 2,5 cenţi/pound, deci cu circa 0,5 cenţi/pound mai ieftin decît în procedeele clasice.

Randamentele raportate la ţiţeiul brut prelucrat sînt următoarele:

— etilenă 25—30%;
— propilenă 12—16%;
— aromate > 15%;
— fracţii C_4 8—12%.

2. Cel de-al doilea procedeu în curs de experimentare, tot în Japonia, îl constituie piroliza ţiţeiului brut într-un cuptor unic, evitîndu-se utilizarea unui regenerator. Aportul de căldură necesar cracării îl constituie ţiţeiul brut, care este parţial ars într-un pat fluidizat de catalizator.

Rolul catalizatorului este de a evita formarea cocsului prin transformarea acestuia în bioxid de carbon. Ţiţeiul, împreună cu aburul sînt injectate la baza reactivului de piroliză suplimentar, adăugîndu-se şi oxigen. Cocsul, care se formează din piroliza ţiţeiului, transferă o parte din căldura sa restului de ţiţei, iar apoi în patul fluidizat de catalizator şi oxigen, unde trece în oxid de carbon, care la rîndul lui este convertit în bioxid de carbon, sporind eficienţa termică a procesului. Compoziţia catalizatorului nu a fost dezvăluită, constituind un secret de fabricaţie.

Temperatura în cuptorul de piroliză se situează la circa 800°C. Pînă în prezent unitatea-pilot a lucrat circa 40 de ore, dar se urmăreşte după încheierea lucrărilor, să se continue experimentarea pe un pilot mai mare cu o capacitate tot de circa 5 t ţiţei/zi.

Randamentele obţinute raportate la ţiţeiul brut, sînt următoarele:

— etilenă 27%;
— propilenă 10—13%.

O problemă în cazul acestui ultim procedeu o constituie compoziţia ţiţeiurilor utilizate deoarece în cazul unor ţiţeiuri asfaltoase, nichelul şi vanadiul conţinute în asfalt sînt nocive pentru catalizator. În cazul dezactivării catalizatorului, randamentul în etilenă scade la 20%. Sub aspect economic trebuie menţionat că deşi se elimină regeneratorul, folosirea oxigenului ridică probleme de investiţii. În ambele procedee, ţiţeiurile brute trebuie să fie desulfurate.

Un alt program de cinci ani pentru cercetare, este avut în vedere pentru utilizarea ţiţeiului la fabricarea amoniacului.

★ ★ ★

În cadrul celui de al XIX-lea Congres intitulat „Zilele internaţionale ale chimiei 1968" a fost prezentat un raport asupra situaţiei economice a Italiei în anul 1967 — rezultate şi perspective.

Din datele prezentate în raport a reieşit că venitul naţional a sporit în 1967 cu 5,9%, faţă de anul 1966. Acest lucru a fost posibil, printre altele, prin dezvoltarea deosebită a sectorului agricol, care a înregistrat un spor al producţiei de 5,2%, printr-o creştere ritmică a sectorului bunurilor de larg consum şi printr-o dezvoltare a producţiei industriale cu 7,9%.

Industria chimică a Italiei a înregistrat o creştere de 7,9%, spor aproape egal cu acela al întregii producţii industriale, de 8,1%.

De asemenea au fost menţionate în raport cauzele care au contribuit la reducerea ritmului de dezvoltare. Printre ele se numără pătrunderea mai largă a produselor străine pe piaţa italiană, în special în primele nouă luni, reducerea cererii de produse chimice etc.

Astfel, sectorul textil înregistrează o scădere cu 2,3% în raport cu anul 1966. Producţia de celuloză destinată industriei textile şi fibrelor artificiale şi sintetice a înregistrat o creştere de numai 3,3%, sporul industriei alimentare fiind de 5,1%.

Vînzarea produselor italiene pe pieţele externe a suferit influenţele unei conjuncturi economice nefavorabile în unele ţări europene, cum ar fi Republica Federală a Germaniei şi Anglia. O influenţă nefavorabilă au avut şi evenimentele din Orientul Apropiat şi Extremul Orient.

În 1967, valoarea producţiei chimice, inclusiv cea a derivatelor de petrol şi cărbune, a depăşit 1 380 miliarde lire. Produsele chimice care au marcat o creştere deosebită sînt: xiiol (+ 39%), fenerol (+ 15,4%), materiale plastice (+ 15,2%); producţia de acetilenă, etilenă şi carbonat de sodiu a crescut cu aproximativ 13,5%, cea de clor şi amoniac cu aproape 11%.

În sectorul industriei de îngrăşăminte, producţia a crescut cu 9% faţă de 1966, a îngrăşămintelor complexe cu 7,4%.

Se remarcă o scădere a produselor fosfatice cu 6,8% şi a îngrăşămintelor potasice cu 13%. Aceste cifre ilustrează unele tendinţe interesante ale agriculturii italiene care se îndreaptă spre o folosire mai intensă a azotului, care va predomina de aici înainte în raport cu anhidrida fosforică (1 : 0,92).

Raportul prezintă situaţia consumului de îngrăşăminte în perioada 1965—1966, pe ha de suprafaţă arabilă într-o serie de ţări, în raport cu Italia.

— Olanda	568 kg
— Belgia	487 kg
— R. F. a Germaniei	357 kg
— Franţa	154 kg
— Italia	75 kg

Raportul consemnează o situaţie staţionară în producţia fibrelor artificiale, în domeniul fibrelor sintetice fiind înregistrat un spor de numai 4,1%. În mod special este relevată creşterea fibrelor polivinilice de 37,5% şi polipropilenice de 18%.

În ceea ce priveşte comerţul exterior al Italiei, se marchează un spor al importurilor de produse chimice de 15,6% în raport cu anul 1966, valoarea importurilor fiind de 453 miliarde lire. Aceste cifre sînt cu atît mai semnificative cu cît exportul de produse chimice a crescut cu numai 3,9%, deşi ansamblul exporturilor italiene înregistrează un spor de 8,3%.

Valoarea importurilor în sectorul chimic depăşeşte pe cea a exporturilor la majoritatea produselor. Se înregistrează o balanţă pozitivă numai la materiale plastice şi îngrăşăminte chimice. Ca urmare a sporirii concurenţei internaţionale, exporturile comportă o reducere considerabilă a beneficiilor; astfel, în 1967, cantitatea de îngrăşăminte exportate depăşeşte cu 11,3% pe cea din 1966, dar cu o reducere a valorii de 11,6%. În realitate, concurenţa internaţională a influenţat în anul 1967 o reducere a preţurilor nu numai pe piaţa extrenă, ci şi pe plan intern, în special în sectorul produselor organice, al materialelor plastice şi al fibrelor sintetice.

★

Alocaţiile destinate cercetării ştiinţifice în S.U.A în anul 1968 ating cifra record de 25,500 miliarde dolari cu 3,3% mai mult decît în 1967. Din acestea 8,3 miliarde au constituit contribuţia industriei particulare, iar 17,2 miliarde alocaţii federale.

★

În S.U.A la Haverhill a început construirea unei instalaţii care va produce anual 90 000 t fenol şi

50 000 t acetonă ca subprodus, pornind de la cumen. Producția americană de fenol a fost în primele 11 luni ale anului 1967 de 500 000 t. În ceea ce privește producția de cumen, ea este în momentul de față puțin mai mare de 500 000 t, dar pînă în 1970 se va dubla, pentru a putea asigura materia primă necesară obținerii a 800 000 t/an fenol așa cum este prevăzut.

★

Producția de acid ascorbic (Vitamina C) a Statelor Unite a fost în anul 1967 de 3 800 t înregistrînd o creștere de 55% față de anul 1962, fiind realizată în majoritate de patru mari firme producătoare.

★

În Olanda la Middelburg a intrat în funcțiune în aprilie 1968 la capacitatea proiectată de 50 000 t /an, instalația de dimetiltereftalat, realizată în 17 luni de la începerea construcției.

★

De curînd a fost semnat un contract între Cehoslovacia și Polonia privind colaborarea în domeniul culorilor și vopselelor. Colaborarea prevede dezvoltarea cercetării și industrializării, în special, în domeniul rășinilor alchilice.

★

India posedă cele mai mari rezerve de toriu din lume cunoscute în prezent, fiind evaluate la circa 500 000 t oxid, peste 300 000 t fiind descoperite în ultimii cinci ani. Importanța strategică a toriului a determinat înființarea unei întreprinderi de stat, care a construit la Kerala o instalație pentru îmbogățirea nisipurilor monazitice. Ilmenitul se separă din nisip prin metoda magnetică; monazitul se separă prin vibrație cu suflare de aer, iar ceilalți produși pe cale electrostatică.
Monazitul este prelucrat în vederea separării pămînturilor rare în fabrica de la Alwaye la 225 km depărtare, unde se obțin 3 600 t cloruri/an, 4 000 t fosfat trisodic subprodus și 540 t hidroxid de toriu care este prelucrat la centrul atomic din Trombay.
Uzina de obținere a pămînturilor rare a fost construită în colaborare cu Franța.

★

Un nou procedeu de obținere a sulfului din fosfogipsul rezultat ca subprodus la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, a fost pus la punct de firma Dorr-Oliver. Față de cele șase procedee existente, noua metodă merge pe o cale nouă și anume: mai întîi fosfogipsul ca atare fără o altă purificare, este transformat cu amoniac și CO_2 în sulfat de amoniu și carbonat de calciu. Apoi sulfatul de amoniu este tratat cu acid fluosilicic cînd are loc formarea acidului sulfuric și fluosilicatul de amoniu care se separă prin cristalizare. Acesta din urmă este tratat cu bisulfat de amoniu topit, cînd are loc degajarea amoniacului cu formarea acidului fluosilicic și a sulfatului de amoniu. Prin încălzirea sulfatului de amoniu — după reacția Merseberg — se regenerează bisulfatul de amoniu.
Un studiu economic efectuat pentru o instalație de 650 t/zi acid fosforic a arătat eficacitatea economică a procedeului, acidul fosforic revenind la 72,56 dolari/t de P_2O_5 față de 85,34 dolari după procedeul obișnuit unde sulful costa 50,44 dolari tona.

★

Un nou procedeu de obținere a siliciului extra pur, a fost verificat într-o instalație-pilot de către firma Union Carbide, prin cristalizarea acestuia dintr-o topitură de aluminiu folosit ca solvent. Siliciu obținut este spectral pur și conține 2—5 p.p.m. cupru și 200—700 p.p.m. aluminiu.

★

La Rotterdam este în construcție o instalație ce va produce alchilfenoli, după un nou procedeu continuu. Darea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul acestui an, va costa 2 milioane dolari și va produce între 5 și 7 mil kilograme *p*-terțiarbutilfenol și *p* terțiaroctilfenol. Caracteristica procedeului consta în alchilarea catalitică directă a fenolului cu olefinele, într-o instalație special proiectată ce permite un control riguros al reacției puternic exotermice.

★

Noua fabrică de negru de fum cu o capacitate de 25 000 t/an a cărei construcție a început acum un an la Nisburg în Germania, a fost dată în funcțiune de curînd. Uzina folosește anual ca materie primă 60 000 t huilă și 20 mil./m^3 gaz natural.
Uzina va produce în decurs de un an circa 14 tipuri diferite de negru de fum din seria Philblack.

★

Construcția unei instalații de fabricare a acetilenei după procedeul Wulff, folosind ca materie primă produsele nafta a fost abandonată. Aceasta se datorește faptului că obținerea acetatului de vinil monomer, pornind de la acetilenă, este neeconomică în comparație cu metoda care pleacă de la etilenă.

★

Problema uscării gazelor naturale din regiunea Pine Creek — Canada, care conțin pînă la 26% hidrogen sulfurat și 5% bioxid de carbon a fost rezolvată cu succes prin utilizarea sitelor moleculare de tip AW-500 foarte rezistente la acizi. După o utilizare industrială de mai bine de 2 ani și 3 150 cicluri de regenerare, sitele au avut o capacitate de absorbție a apei de încă 67%. Această metodă a înlocuit procedeul clasic care consta în trecerea gazelor în cicloane, urmată de răcirea acestora pentru condensarea apei. Noua metodă verificată industrial este mult mai economică.

★

Două noi instalații de recuperarea sulfului sînt în construcție în cadrul rafinăriilor de la Borger — Texas și Kansas City, urmînd a intra în funcțiune în cursul acestui an. Acest lucru va permite creșterea capacității de producție de sulf cu 177 000 t anual. După o statistică efectuată de Biroul Minelor din S.U.A sulful recuperat din petrol și gazele naturale a crescut în ultimii cinci ani de la 2,26 mil t la 4,93 mil t.

★

De curînd a fost inaugurată uzina petrochimică situată în apropierea Bombay-ului. Această uzină construită în principal de firma Shell constituie o parte din complexul gigant ce va produce numeroase produse chimice și plastice.
Noua uzină utilizează anual ca materie primă 225 000 t produse nafta și produce etilenă, propilenă, butadienă și benzen.

★

O fabrică de obținere a albuminei pornind de la parafină este deja în exploatare în U.R.S.S, la o capacitate de 15 t/zi. Albumina artificială fabricată aici este folosită ca adaos furajer la hrana animalelor și se preconizează utilizarea ei și la îmbogățirea alimentelor destinate oamenilor. Albumina se obține din culturile anumitor bacterii, care utilizează ca mediu nutritiv parafina. Astfel se formează colonii de cultură care după spălare și uscare conțin circa 55% albumină inodoră și care nu înglobează produse toxice.

★

Un nou procedeu de dezacidulare a formaldehidei a fost experimentat cu succes industrial în Anglia. Acesta constă în trecerea formaldehidei pe rășini schimbătoare de ioni de tipul Amberlit IRA-68, care reține foarte bine acidul formic prezent.

★

În Anglia o nouă fabrică de acid fosforic a fost dată în funcțiune în localitatea Avonmouth. Această uzină construită după procedeul Fisons are o capacitate anuală de 75 000 t P_2O_5 sub formă de acid fosforic concentrat și folosește ca materie primă fosforita de Maroc.

★

La Linz în Austria urmează să intre în producție o instalație ce va produce anual 3 300 t melamină, după procedeul de presiune joasă, pus la punct de tehnicienii austrieci.
Din anul 1964, uzina a avut în funcțiune o instalație-pilot cu o capacitate de 400 t, putîndu-se stabili precis toate condițiile de lucru. După această metodă, ureea se descompune la presiunea atmosferică, într-un amestec gazos de acid cianic și amoniac. În continuare apoi acidul este transformat catalitic în melamină și bioxid de carbon.

★

În urma studiilor întreprinse, în Statele Unite a fost pus la punct un catalizator care accelerează, la fabricarea hidrogenului lichid, transformarea hidrogenului *orto* în hidrogen *para*. După datele comunicate 1 g catalizator dă același randament ca și în cazul a 30 g catalizator obișnuit, de exemplu cel pe bază de gel de oxid feric.
Pe de altă parte, reacția catalitică fiind reversibilă,

se poate folosi la vehicolele spațiale care folosesc hidrogenul drept combustibil.

★

Pentru distrugerea mirosului neplăcut din instalațiile de fabricare a uleiurilor vegetale sulfurate, miros datorat prezenței hidrogenului sulfurat, mercaptanilor și altor compuși, în S.U.A s-a construit o instalație industrială experimentală, care distruge aceste substanțe prin oxidare catalitică.
Gazele care părăsesc instalația sînt preîncălzite la 520°C, după care sînt trecute pe un strat de catalizatori pe bază de platină și alumină. Gazele astfel oxidate sînt spălate și aruncate în atmosferă.

★

Un nou procedeu de fabricare a carburii de bor a fost verificat industrial în Japonia într-o instalație-pilot care a furnizat date pentru proiectarea unei fabrici industriale. Datorită catalizatorului folosit, temperatura de lucru a putut fi redusă de la 2 440°C la 650 și 830°C.
După noua metodă, se amestecă acidul boric cu cărbune și magneziu pulverizat în proporție stoechiometrică formării carburii de bor și oxidului de magneziu. Formarea oxidului de magneziu este catalizată de diverse adaosuri, de exemplu, sulfat de aluminiu, cupru sau potasiu. Randamentul de obținere a carburii de bor este de 95%. Subprodusele se elimină prin dizolvare în acid sulfuric.

★

În Finlanda, firma Rikkihappo este prima din lume care va exploata un nou procedeu Dorr—Oliver de fabricare a acidului fosforic cu concentrație mare, într-o isntalație de 240 t P_2O_5/zi, care va intra în funcțiune în primăvara anului 1969. Acest procedeu permite recuperarea a 98—98,5% din P_2O_5 sub formă de acid direct cu 42—45% P_2O_5, fără concentrare.
Ca materie primă fosfatică se utilizează apatita de Kola.

★

O instalație-pilot cu o capacitate de 10 t/lună este în funcțiune în Japonia de la mijlocul anului 1966 pentru experimentarea unui nou procedeu de fabricare a polipropilenei. Pe baza rezultatelor obținute s-a proiectat o instalație industrială cu o capacitate de 24 000 t anual care urmează a intra în producție în curînd în localitatea Goi.
Noua metodă este complet diferită de procedeul Montecatini, în mod special în ceea ce privește catalizatorul folosit.

★

În Japonia la Tokuyama este în construcție o instalație cu o capacitate de 10000 t/an cloropren monomer și cauciuc policloropren, după un procedeu englez ce folosește ca materie primă butadiena și clor. În Franța și Statele Unite sînt deja în funcțiune mai multe fabrici ce utilizează acest procedeu.

RECENZII ★ RECENZII ★ RECENZII

IOVU, M. **Industrii chimice**, Editura didactică și pedagogică, București, 1968, 418 pag., 248 fig., format 240 × 170.

O carte cuprinzătoare, care servește bine pentru o informare generală asupra industriilor chimice, aceasta este caracterizarea pe scurt a prezentei publicații. Deși destinată cadrelor didactice pentru școli medii, ea este foarte utilă tehnicienilor din industria noastră care doresc să-și facă o privire de ansamblu în legătură cu acest sector și să-și completeze cunoștințele despre alte industrii decît cele în care activează. S-a urmărit a se prezenta diverse procese și aparate tip într-o formă cît mai concisă descriind elementele esențiale ale aparaturii specifice fiecărei operații. Schemele tehnologice cuprind fazele principale ale fabricației scoțînd în evidență mersul reacțiilor, factorii importanți care influențează respectivul proces și calitatea produselor. În prima parte se insistă asupra factorilor care intervin în procesele chimice insistînd asupra rolului economic al acestora. Desigur, s-a acordat atenție apei în industrie și combustibililor, acestea fiind comune tuturor industriilor chimice.
Dintre operațiile tip, în carte se expune transportul materialelor (în diverse stări fizice), depozitarea și amestecarea lor, mărunțirea și clasarea materialelor solide, precum și diverse operații termice și de difuzie.
Descrierea industriilor chimice se face pe ramuri industriale, produse anorganice cu azot, produse sodice și clorosodice, produse anorganice cu sulf, cu fosfor. Spațiul acordat fiecăreia dintre aceste industrii este neegal, în funcție de complexitatea proceselor ce au loc. Ceea ce miră aici este omiterea tehnologiilor de fabricare a unor importante săruri anorganice, iar prezența unui capitol consacrat îngrășămintelor minerale moderne apărea cu totul justificată, avînd în considerare importanța lor pentru economia națională.
Dacă procesele pirometalurgice și hidrometalurgice pentru metalele neferoase mai importante sînt cu totul îndreptățite a fi cuprinse într-o carte ca cea de față, referitoare la industriile chimice, nu același lucru se poate spune despre capitolul consacrat metalurgiei fontei și oțelului. Capitolele consacrate industriei petrochimice — chimizării metanului, gazelor de sondă și celor din distilarea țițeiului — sînt foarte bine venite. Trecerile în revistă a proceselor de prelucrare a materialelor plastice, cauciucurilor și fibrelor chimice completează cunoștințele celor ce parcurg cartea, în legătură cu aceste importante industrii din țara noastră. Apare utilă și prezentarea industriilor de sinteze organice — coloranți, tananți, auxiliari etc., a căror pondere este mare în industria noastră chimică.

* ** **„Probleme actuale de chimie"**, vol. II. Editura didactică și pedagogică, București, 1968, 182 p., format 170 × 140.

Al doilea volum consacrat problemelor actuale ale chimiei cuprinde cinci lucrări din cele mai variate domenii ale chimiei. Nivelul ridicat la care sînt tratate diversele probleme abordate și modul în care sînt dezbătute aceste probleme nu pot duce decît la aprecieri pozitive și la o singură critică: numărul redus de articole cuprinse în această carte. Considerînd preocuparea continuă a cadrelor noastre cu pregătire superioară pentru aprofundarea aspectelor teoretice ale chimiei, pentru actualizarea cunoștințelor de specialitate, apariția lucrărilor ca cea de față devine o necesitate și critica menționată, cu totul justificată. Editarea unor volume în continuare va contribui în primul rînd la satisfacerea necesităților amintite, cît și la afirmarea unor cadre de înaltă calificare din învățămîntul superior și institute de cercetare prin expunerea punctelor lor de vedere în legătură cu problemele actuale ale chimiei.
În articolul „Legătura chimică în moleculele poliatomice", care constituie o continuare a articolului publicat în volumul I — „Legătura covalentă în moleculele biatomice". se prezintă rezultatele obținute pînă acum în studiul teoretic al moleculelor poliatomice, în care legătura chimică este mijlocită de orbitale localizate. S-a urmărit a se prezenta un număr minim de cazuri pe baza cărora să se poată ilustra relațiile și regulile deduse. Considerațiile făcute constituie o fundamentare teoretică cuanto-mecanică pentru studiul moleculei poliatomice, ca o entitate cu caractere proprii diferite de ale atomilor constituenți.
„Unele aspecte teoretice ale reacțiilor chimice în fază gazoasă" sînt tratate într-un alt articol consacrat mecanismului și cineticii acestor reacții, folosind în acest scop și teoria mecano-statistică. Se arată succint factorii care pot influența mecanismul de reacție și se discută „starea de tranziție" care apare pentru transformarea în produsele de reacție.
În legătură cu reacțiile de substituție a liganzilor în combinațiile complexe se discută procesele de eteroliză-coordinare. Scopul autorilor fiind acela de a prezenta realizările din acest domeniu și modul în care se pune problema în cercetarea mecanismelor acestor reacții de substituție, se fac incursiuni în cinetica chimică, abordînd unele probleme generale și metode experimentale folosite. Se subliniază aspecte încă nerezolvate care își așteaptă dezlegarea în lucrările viitoare. Tot combinațiilor complexe le mai este rezervată o amplă lucrare, care se ocupă de metodele pentru studiul structurii electronice a acestora. Se scot în evidență cele mai moderne metode de calcul, cel mai bine fundamentate teoretic și care concordă bine cu experiența.
În domeniul chimiei biologice, articolul consacrat acizilor nucleici, compoziției și structurii lor, ca și rolului lor biologic, ne pune în fața uneia dintre cele mai actuale, mai complexe și mult abordată problemă din această ramură a chimiei.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—13, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8.
Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București.

Index 43404

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE
Str. Pucheni Nr. 42
Telefon 23.84.20—23.20.40

PRODUCE:

— **Alcool *n*-butilic P.A.**
$CH_3(CH_2)_3OH$ — greutate moleculară 74,12

— **Acetonă P.A.**
CH_3COCH_3 — greutate moleculară 58,08

— **Bicromat de amoniu P.A.**
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ — greutate moleculară 252,06

— **Anilina P.A.**
$C_6H_5NH_2$ — greutate moleculară 93,13

— **Azotat de calciu P.A.**
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — greutate moleculară 236,15

— **Azotat bazic de bismut P.A.**
aprox. 4 $BiNO_3(OH)_2 \cdot BiO$ (OH) — greutate moleculară aprox. 1461,99

— **Clorură de calciu crist. P.A.**
$Ca(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ — greutate moleculară 219,09

— **Carbonat de calciu P.A.**
$CaCO_3$ — greutate moleculară 100,09

— **Glicerină P.A.**
$CH_2(OH)$ $CH(OH)$ CH_2OH — greutate moleculară 92,10

— **Molibdat de amoniu P.A.**
$(NH_4)_6$ $(Mo_7O_{24}) \cdot 4H_2O$ — greutate moleculară 1235,86

— **Sulfat de zinc P.A.**
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — greutate moleculară 287,54

— **Toluen P.A.**
$C_6H_5—CH_3$ — greutate moleculară 92,14

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

- extracția acizilor grași din uleiurile animale și vegetale.
- separarea și recuperarea etenei din amestecul etenă, etan, metan și hidrogen.
- extragerea sulfohalogenurilor obținute prin tratarea hidrocarburilor alifatice cu SO_2 și halogen.
- extracția ligninei din lemn.
- separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice.

ACETONITRIL 99%

poate fi folosit la efectuarea următoarelor operații :

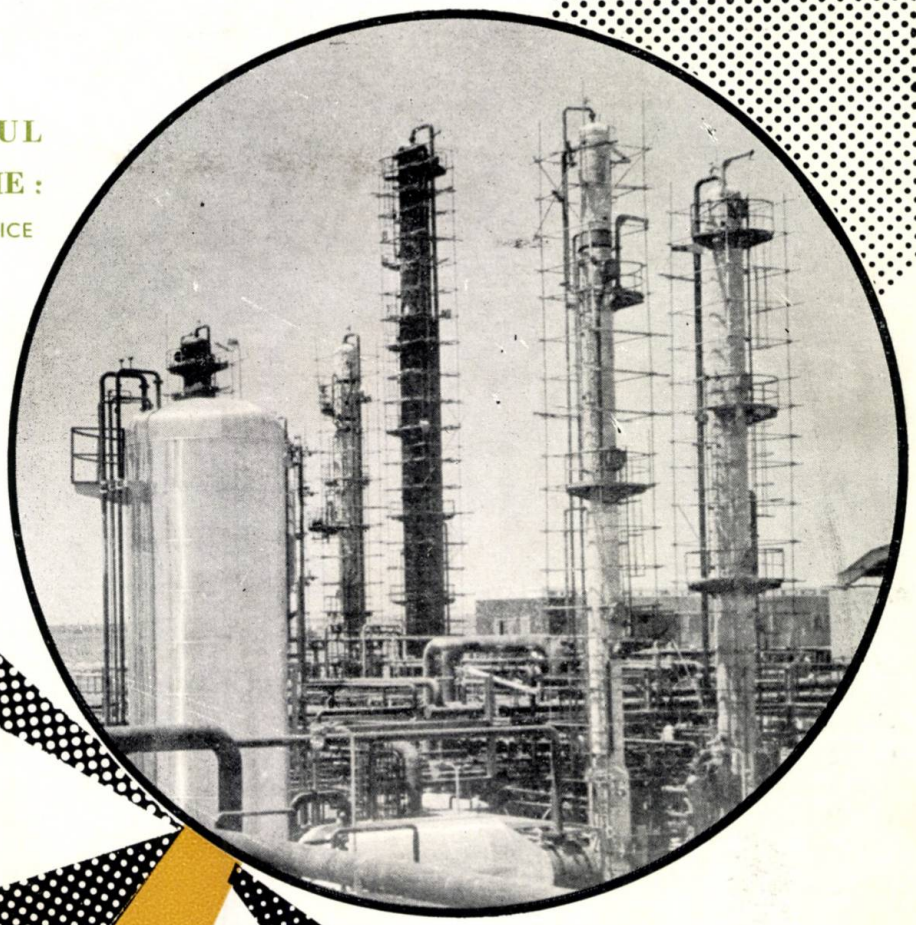
- extracția acizilor naftenici din fracțiunile petroliere.
- separarea 1,3-butadienei de butenă.
- separarea azeotropă a hidrocarburilor aromatice de cele nearomatice.
- îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- stabilizator al cifrei octanice.
- depozitarea acetilenei în soluții sub presiune.
- materia primă pentru obținerea triclor acetonitrilului (insecticidul Tritox), a acetamidei etc.

Informații cu privire la utilizări, caracteristici, proprietăți fizico-chimice și produși intermediari etc. se pot obține de la:

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI
Șoseaua Giurgiului 127 Pitești — Argeș
Telefon 41.50 Telex 018236

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI

ARE ÎN PROFILUL SĂU DE FABRICAŢIE:



PRODUSE PETROCHIMICE

- propilenă
- butadienă
- butilenă
- benzen
- toluen
- xilen
- benzină

MONOMERI ŞI MASE PLASTICE:

- acrilonitril
- polietilenă de înaltă presiune

IERBICIDE

- izotriazodon

DERIVAŢI — CIAN

- cianură de sodiu
- clorură de cianuril
- acetonitril
- ulei de uracil
- aceton-cianhidrină

Toate aceste produse sînt de calitate superioară şi se realizează în instalaţii la nivelul tehnic cel mai ridicat pe plan mondial

Adresa Combinatului
Sos. Giurgiului 127
Piteşti
Telefon 41-50
Telex 018236

Societatea exportatoare
CHIMIMPORT
Bucureşti 10
Bd. Republicii B.P. 525
Telex 184 şi 185

Uzina de anvelope VICTORIA

produce

A. ANVELOPE VELO

culoare neagră

colorate (gri, roșu, bej)

B. ANVELOPE MOTO

profile moderne aderente la sol

rezistente la uzură

C. ANVELOPE TURISM

fără camere de aer (tubeless)

cu flanc alb

profil lamelat

profil antiderapant

D. ANVELOPE TRACTOR AGRICOLE

profil antiderapant

profil rutier

VICTORIA
FLORESTI

FLOREȘTI, JUDEȚUL PRAHOVA

Telefon: 1.26.35 Ploiești — Interurban 2 Cîmpina 107 Băicoi

UZINA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

VALEA CALUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEŞTI

UIC VALEA CALUGĂREASCĂ

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră şi alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenţilor

Fosfat trisodic utilizat ca decurizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenţilor

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

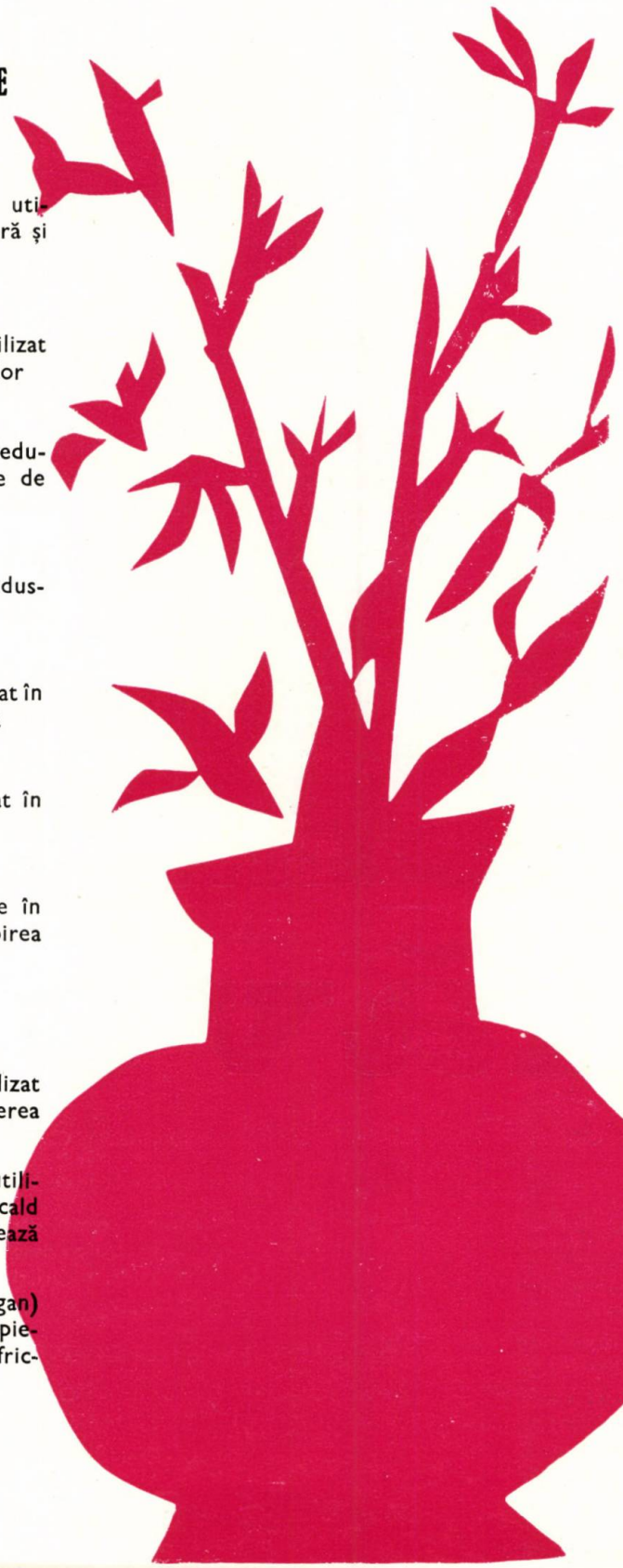
Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea şi tragerea ţevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricţiune



PRODUSE SULFURICE

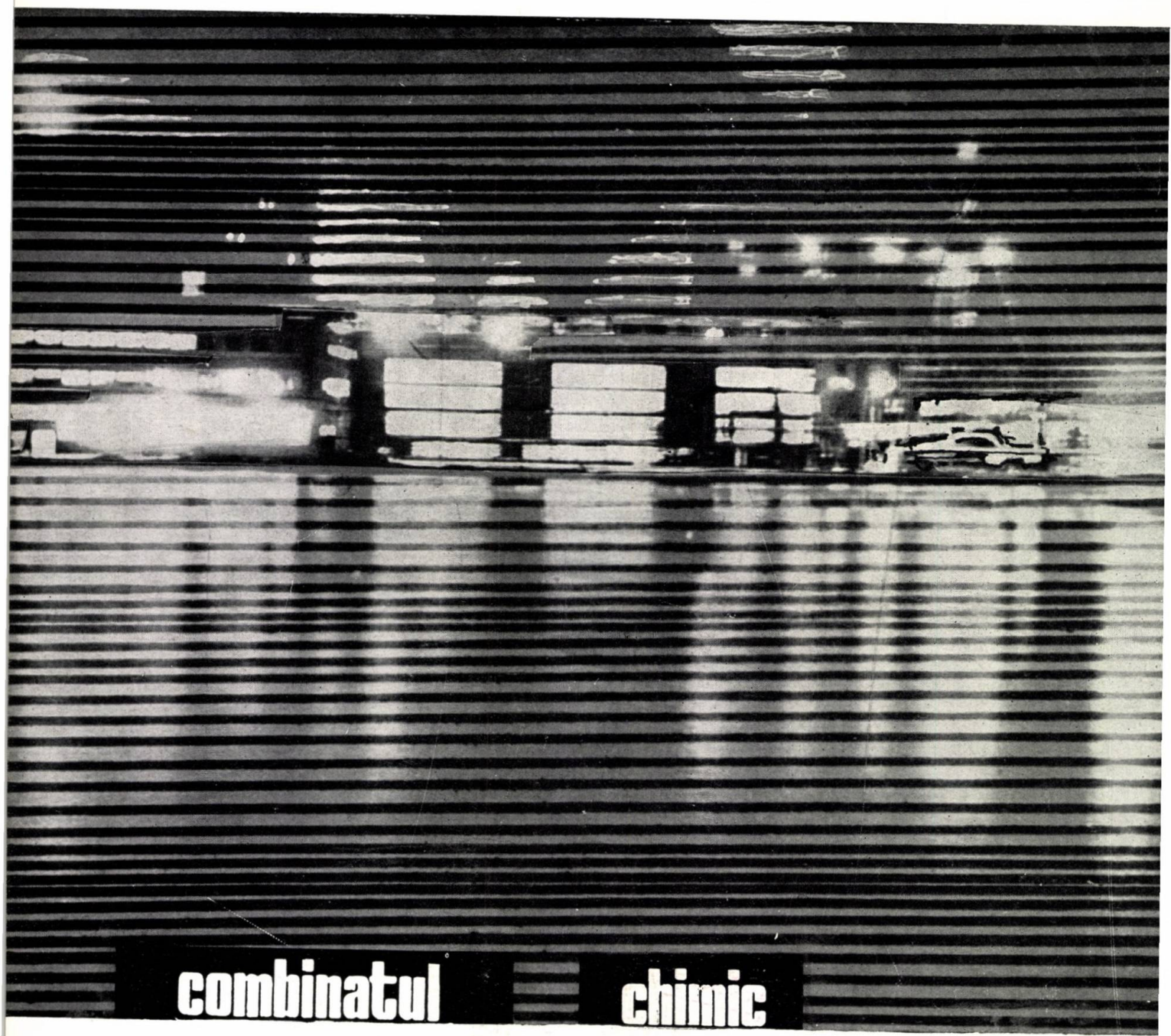
Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrăşămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenţilor şi a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranţilor şi în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranţilor

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă



combinatul chimic

Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu tehnică (carbid).
Bicromat de sodiu.
Sodă caustică soluție.
Acid clorhidric.
Clorură de calciu (calcinată și hidratată).
Hipoclorit de sodiu.
Sulfat de sodiu farmaceutic.
Sulfat de sodiu anhidru.
Acid sulfuric tehnic tip D.
Sulfat de aluminiu tehnic.
Sulfoaluminat de calciu.
Policlorură de vinil tip E.
Oxid de zinc cal. I și II.

PRODUSE CERAMICE:

Plăci de faianță: albe, colorate.

Gresie ceramică antiacidă: inele Raschig, plăci pentru pardoseală gri și roșii, cărămizi antiacide, tuburi și piese de legătură.

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFOGRAF

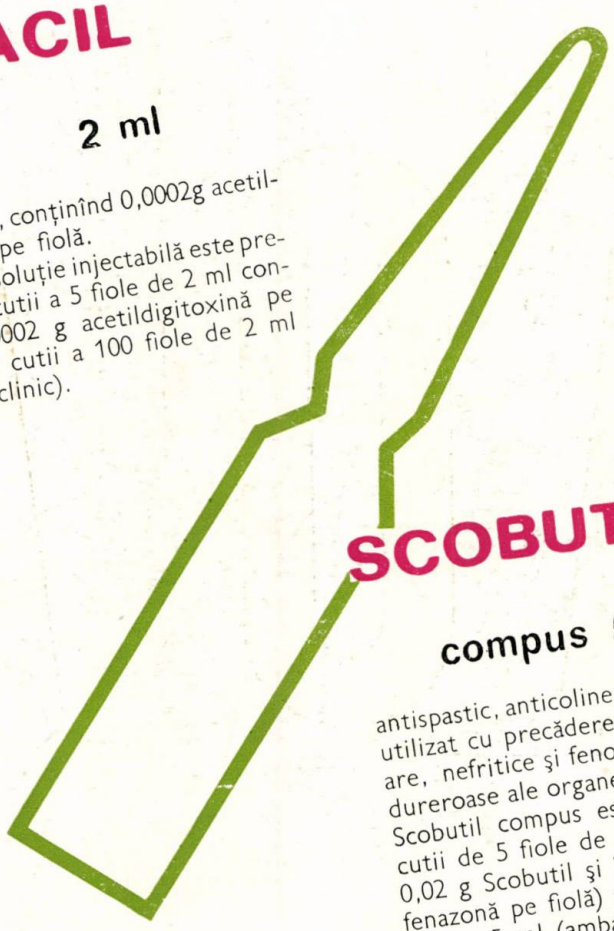
FIOLA

FABRICA DE MEDICAMENTE
Str. Pitar Moș nr. 6
Telefon 12.64.00 — 11.88.20
BUCUREȘTI

NIDACIL

2 ml

cardiotonic, conținînd 0,0002g acetildigitoxină pe fiolă.
Nidacil — soluție injectabilă este prezentat în cutii a 5 fiole de 2 ml conținînd 0,0002 g acetildigitoxină pe fiolă și în cutii a 100 fiole de 2 ml (ambalaj clinic).



SCOBUTIL

compus 5 ml

antispastic, anticolinergic și analgezi utilizat cu precădere în colicile biliare, nefritice și fenomenele spastice dureroase ale organelor cavitare.
Scobutil compus este prezentat în cutii de 5 fiole de 5 ml, (conținînd 0,02 g Scobutil și 2,5 g Noraminofenazonă pe fiolă) și în cutii de 100 fiole a 5 ml (ambalaj clinic).

uzina de superfosfați și acid sulfuric

NĂVODARI

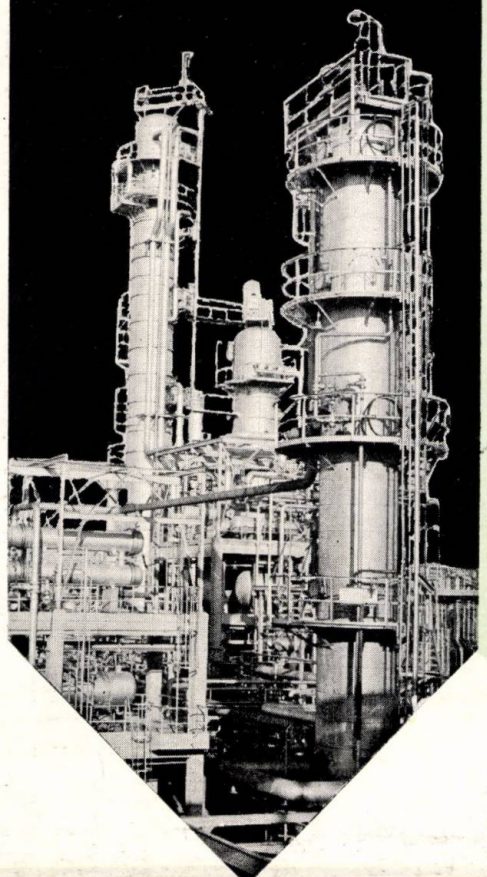
produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeignet für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltrocknung; für Kühlschränke, Waschmaschinen, Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Innen- und Aussenanstrich
- EMAILS AUF GRUND VON ALKYD-SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

BUKARESȚ, Bd. REPUBLICII 10
Tel. 16.06.36 ✦ Telex. 184, 185
Postfach 525
Drahtanschrift: CHIMIMPORT—Bukarest

De ce sticla QVF este recunoscută ca cel mai bun material pentru conductele folosite în procedeele de prelucrare modernă?

Rezistență mare la coroziune

Conducta QVF este confecționată din sticlă borosilicică, cu coeficient de dilatație mic. Această sticlă rezistă la mai multe substanțe chimice decît orice alt material folosit în industria chimică și de prelucrare. De fapt ea rezistă la aproape toate substanțele chimice cunoscute, cu excepția acidului fluorhidric, fosforic, în soluții concentrate și de hidroxizi alcalini.

O analiză tipică a sticlei QVF (greutatea în %)

Silice (SiO_2)	80,60
Oxid de sodiu (Na_2O)	4,15
Oxid de aluminiu (Al_2O_3)	2,20
Oxid de fier (Fe_2O_3)	0,04
Oxid de bor (B_2O_3)	12,60
Oxid de calciu (CaO)	0,10
Oxid de magneziu (MgO)	0,15
Clor (Ci)	0,10

Înaltă rezistență termică-Dilatare termică redusă

Sticla borosilicică QVF are un coeficient de dilatare termică de 32.10^{-7}/°C între 0 și 300°C. Astfel, dilatarea termică a segmentelor de conductă instalate este practic neglijabilă. Sticla QVF permite folosirea conductelor pînă la 300°C cu variații de temperatură de 150°C.

Devierea de la coaxialitate nu este o problemă

Afară de racordurile plane, conductele au și posibilitatea unor racorduri sferice, ceea ce permite orientarea conductei. Reglarea axei și schimbarea direcției pînă la 3° se realizează fără dificultate.
Afară de aceasta se pot folosi mufele P.T.F.E.-QVF care permit orientări în orice direcție și asigură rezistența instalației la vibrații.

Nici un pericol de contaminare cu elemente trasoare

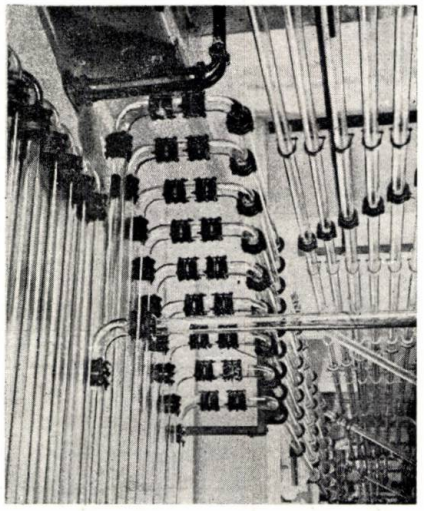
Dat fiind că sticla borosilicică nu conține aproape nici un metal trasor, ca de exemplu cupru, zinc, plumb, mangan, crom, arsen și bariu, conducta de sticlă QVF nu poate contamina substanțele pe care le transportă.

Depuneri reziduale reduse și o mai mare puritate a produselor

Înalta rezistență la coroziune și suprafața foarte lucie a conductei de sticlă QVF nu permit depuneri reziduale și nici acumularea de impurități și particule. Astfel se reduce contaminarea produselor și se facilitează curățirea conductei.

Transparența

Transparența conductei de sticlă QVF permite verificarea vizuală instantanee a circulației, culorii, purității sau clarității produselor.



O gamă completă de dimensiuni accesorii

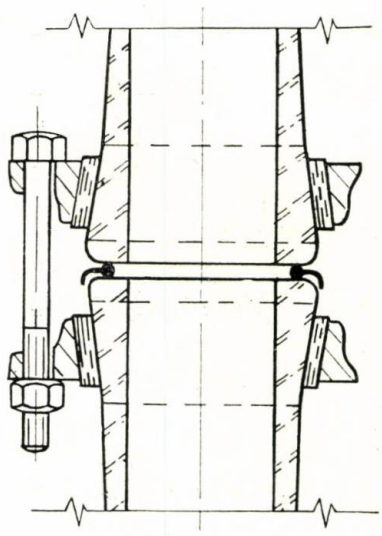
Conductele de sticlă QVF pot fi livrate în sortimente cu diametru interior variind de la 15 la 600 mm și în lungimi pînă la 3 m. Gama completă a unităților standard permite flexibilitate la instalare:
Țevi cotite, coturi, robinete, racorduri, adaptoare și distanțiere sînt numai cîteva din accesoriile QVF ce pot fi utilizate la instalarea unei conducte QVF.

Racordare ușoară la alte materiale

Racorduri speciale permit adaptarea conductei de sticlă QVF la orice alt material.

Cuplaj etanș

Există diverse forme de cuplare etanșă. Instalația standard se face cu ajutorul unei garnituri interfaciale cu flanșe de sprijin din material plastic sau metal, care sînt bulonate pentru a menține racordul rigid. Materialul garniturii este în mod normal P.T.F.E. care dispune de o rezistență chimică asemănătoare sticlei.



Aranjament de racord tip arătînd garnitura semi-inelară din P.T.F.E. în poziție.

Instalații și conducte de sticlă QVF pot fi văzute la Standul Nr. D.138, al Expoziției Industriale Britanice, din București, între 17 și 27 octombrie 1968.

QVF Limited

Duke Street, Fenton, Stoke-on-Trent, Staffs., Anglia.
Tel: Stoke-on-Trent 32104/8 Grams: QVF Stoke-on-Trent Telex: 36120

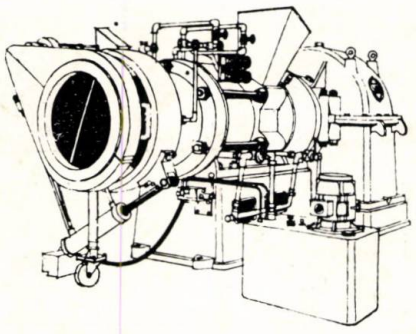
PUBLICOM

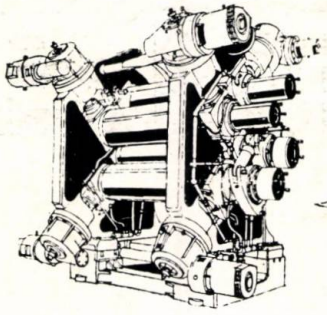
BIBLIOTECA NAȚIONALĂ A REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

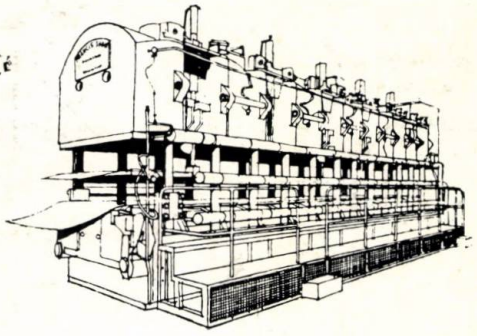
SHAW

Mobilizaţi forţa Shaw în serviciul dvs

Indelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi fabricării utilajului folosit de industria cauciucului şi maselor plastice ne permite să întreprindem construcţia de uzine întregi, inclusiv instalarea şi darea lor în exploatare.
Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii

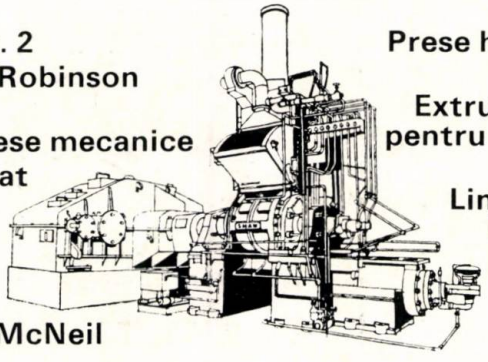






GAMA DE MAŞINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

- Malaxorul Shaw Mk. 2
- Mori şi Calandre Shaw-Robinson
- Prese pentru conducte şi pentru piese mecanice
- Maşina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
- Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
- Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



- Prese hidraulice şi cu bandă Francis Shaw
- Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
- Linii complete de producţie Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziţia clienţilor pentru coordonarea proiectelor integrate curpinzînd maşini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice şi garanţii de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

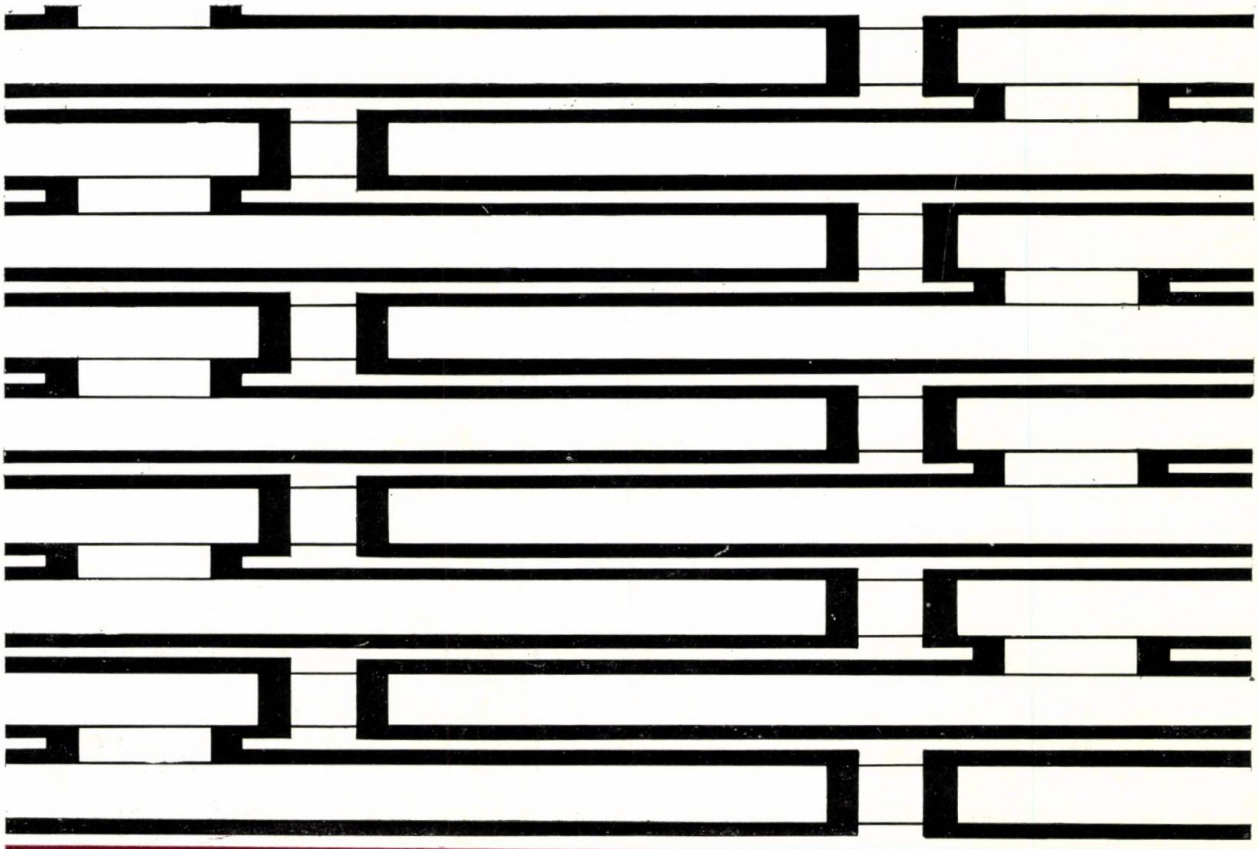
Francis Shaw

Ingineri ai Industriei cauciucului şi materialelor plastice

Orice cereri de informaţii se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham şi în Canada.
Agenţi şi deţinători de licenţe de fabricare în toate părţile lumii.

P.9020

PUBLICOM



KOROBON®

UN MATERIAL AVANTAJOS PENTRU TOATE PROCESELE DE TRANSMITERE A CĂLDURII

Este mult superior celorlalte materiale, prin faptul că întrunește o serie de calități termice, chimice și fizice. Poate fi aplicat în mod eficient în unități chimice și alte obiective de acest gen, unde este nevoie de condiții optimale de transmitere a căldurii în procesul tehnologic. Se caracterizează prin următoarele calități deosebite:
— termoconductibilitate superioară, dilatație termică scăzută, rezistență mare la schimbări de temperatură, rezistență față de agenți chimici (cu excepția unor agenți puternici de oxidare), bună conductibilitate electrică.

DIN PROGRAMUL DE LIVRĂRI KOROBON FAC PARTE:

— Camere de transmitere a căldurii și de absorbție, condensatori cu plăci, radiatoare cu răcire în curent încrucișat, transmițători de căldură prin imersiune, camere de răcire pentru electrozi, degete (știfturi) de răcit și încălzit.
— Virole de coloană, capete și baze de coloane, ajutaje de coloană.
— Țevi, piese racordoare, corpuri intermediare, coturi, racorduri în formă de T și cruce, ventile.
— Plăci, rigle, racorduri, părți intermediare.
— Rășini și pulbere, material izolant, lac.

KOROBON — MARCĂ ÎNREGISTRATĂ PENTRU ELECTROGRAFIT IMPREGNAT CU RĂȘINI SPECIALE.
KOROBON REZOLVĂ ȘI PROBLEMELE DV. LEGATE DE TRANSMITEREA CĂLDURII.
CEREȚI INFORMAȚII — KOROBON, CARE VĂ STAU ORICÎND LA DISPOZIȚIE.

VEB ELEKTROCHEMISCHES KOMBINAT BITTERFELD DDR-44 BITTERFELD

INVEST EXPORT

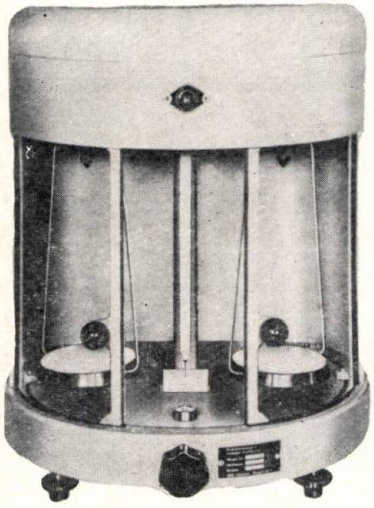
Deutscher Innen- und Aussenhandel DDR-108 Berlin, Taubenstrasse 7—9
Telegramm: DIAINVESTA
Telex: 011 2695 diaie dd
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

Cîntare de precizie
Cîntare pentru analize

Cu ajutorul cîntarelor produse de uzina VEB Wägetechnik RAPIDO pot fi rezolvate toate problemele de cîntărire — deci și ale dumneavoastră.
Mari unități industriale, institute, instituții de învățămînt, laboratoare și unități comerciale din numeroase țări lucrează cu aceste cîntare declarîndu-se pe deplin satisfăcuți cu rezultatele obținute.

Cîntare de precizie tip 612-03

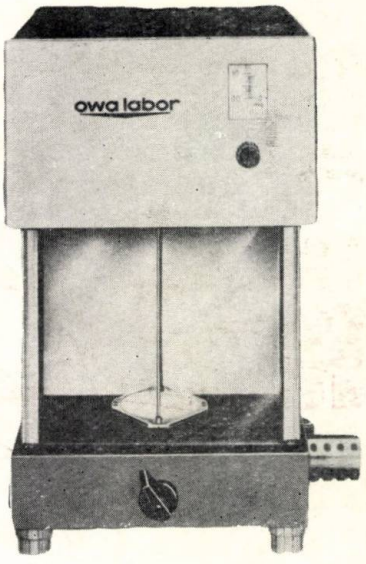


Indicate pentru dozarea rețetelor și amestecurilor, pentru efectuarea de experiențe, ca și pentru verificare și control în secțiile de recepționare din unitățile de producție.

Cîntare cu două talere OWA LABOR tipurile 705.21 . . . 705.51

Această serie de tipuri universale cuprinde patru cîntare cu două talere, care funcționează pe baza principiului de compensare și reunește toate avantajele tehnicii moderne de cîntărit.
Pentru prima dată au fost introduse 200 de diviziuni ale scalei.
Dispune de siguranțe de transport montate.
La cerere, se livrează și cu dispozitiv de agățare pentru cîntărirea în suspensie.

Cîntare cu un singur taler OWA LABOR tip 707.04



Noul nostru cîntar pentru analize, cu sarcina maximă de 200 g, funcționează după principiul substituției.
Acest cîntar de mare precizie corespunde cerințelor crescînde ale industriei, științei și muncii de cercetare.

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK-OPTIK M. B. H.
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-,WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
Feinmechanik-Optik
EXPORTEUR DER ERZEUGNISSE DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG — REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Importator: Fa — Tehnoimport — București

PUBLICOM

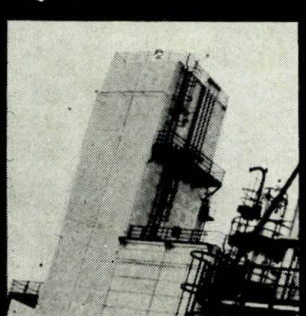
gazele foarte pure

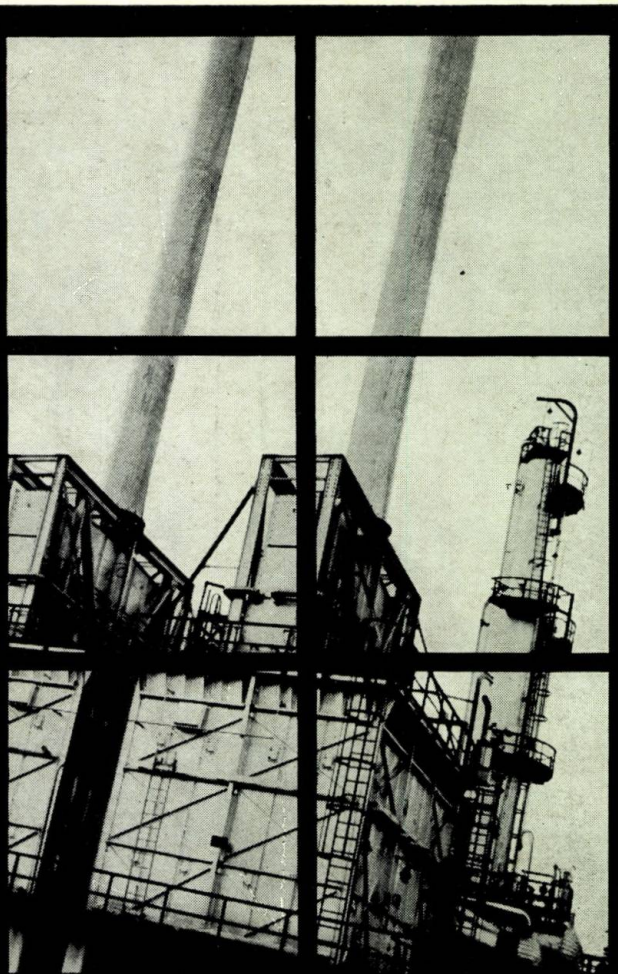
materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE





AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impurităti : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din productia mondială, acesta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

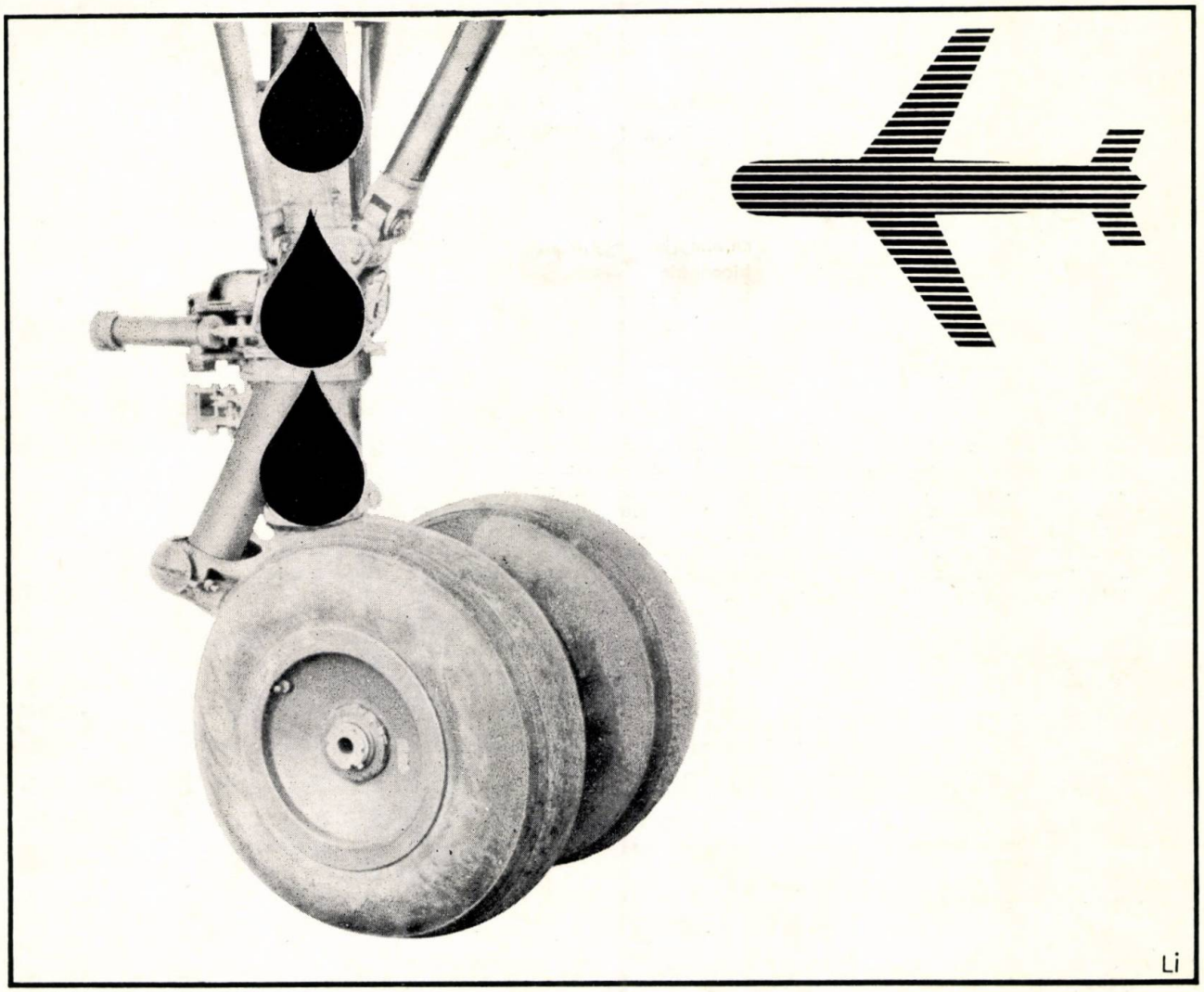
Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B. P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél. : VICTOR 2.5431 - Telex: AIRLIQUID M.T.L. 01-2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione. 73-MILANO.
începînd din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél.: 315.151 à 315.155 - Telex: OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél.: 67.5501 MINATOGAWA-Telex: 354-62 T.S.K.K. KOB



Li

Uleiuri siliconice

Informații de export
se pot obține prin:

R O M Â N I A
P e t r o l e x p o r t
B U C U R E Ș T I
Str. Gabriel Peri, 2

O clientelă mulțumită în țară și peste hotare este o dovadă în plus a calității superioare a uleiurilor noastre silicometilice. Aceste uleiuri, care se pot livra cu viscozitate de 15—300 000 cSt, sînt indicate datorită numeroaselor calități excepționale în special pentru folosirea lor ca lichid pentru frîne și amortizoare pentru transmiterea presiunii și a căldurii, ca dielectric, ca material de separare și adaos la produse cosmetice, precum și ca material de lustruire și de întreținere.

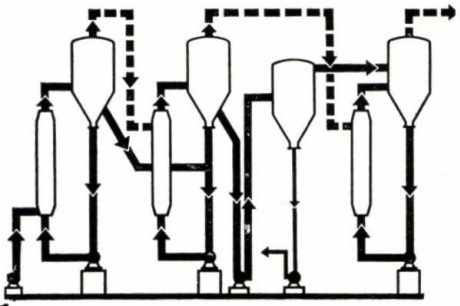
Vă informăm cu plăcere și vă rugăm să ne comunicați preferințele D-voastră.

nünchritzer silikone

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

DDR 8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



PROIECTĂM ȘI CONSTRUIM

INSTALAȚII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oțelului

Instalații de cristalizare pentru obținerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalații pentru obținerea apei potabile din apă de mare.
Instalații pentru obținerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalații de degazare a oțelului pentru cochillii, creuzete și a oțelului turnat. Instalații de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

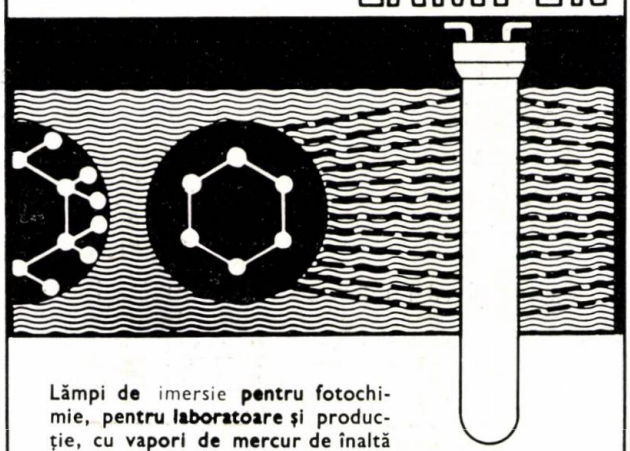
STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

ORIGINAL HANAU — Für Industrie und Labor

TAUCH LAMPEN



Lămpi de imersie **pentru fotochimie, pentru laboratoare** și producție, cu **vapori de mercur** de înaltă presiune **de la 80 W la 40 kW.**

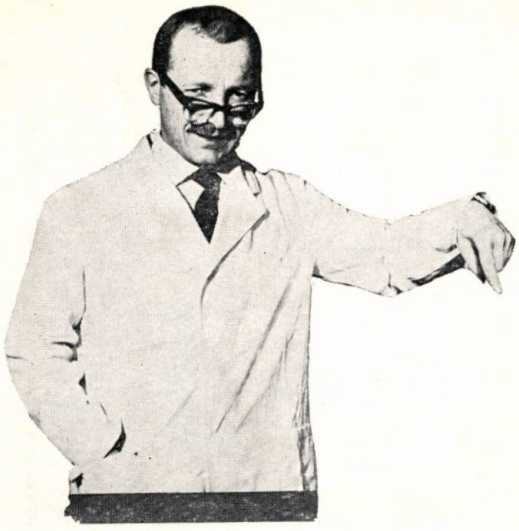
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI **6450 HANAU**

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

LĂMPI COMPLETE CU VAPORI DE MERCUR, DE JOASĂ PRESIUNE DE LA 4 W LA 30 W, PENTRU MONTAREA LOR ÎN RECIPIENTE DE REACȚIE SAU REACTOARE

VĂ RUGĂM CEREȚI PROSPECTUL NOSTRU DETALIAT

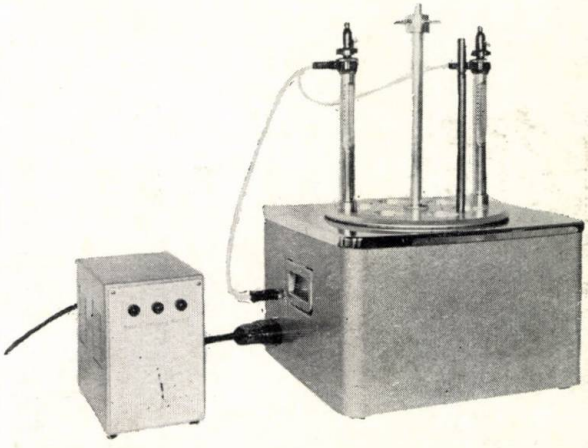
PUBLICOM



MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianților, pînă la limita de temperatură de 350°C

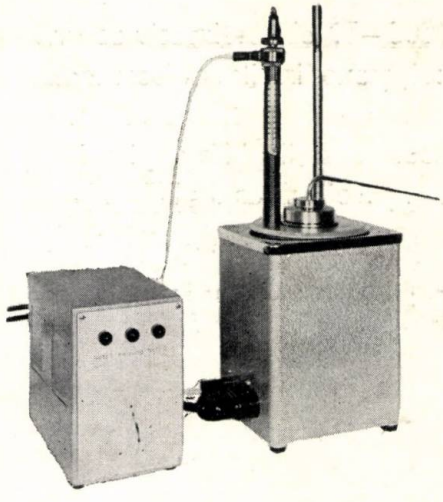


APARATURĂ UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

pentru determinarea stabilității oxidării produselor din uleiuri minerale

În afară de acestea, mai livrăm:

DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAȚIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR

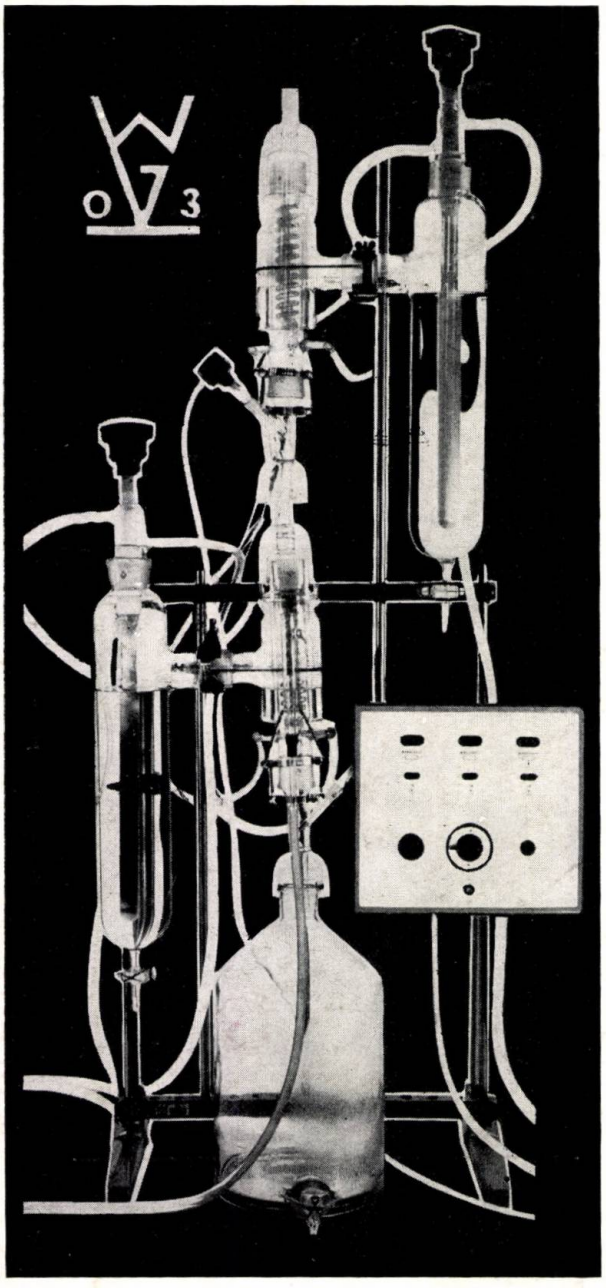


Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
București — Str. Doamnei 5

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK LEIPZIG.



O PERFECȚIUNE A PREZENTULUI
UN PRODUS AL TRADIȚIEI ȘI PROGRESULUI

Puratorii completați în sistemul subansamblurilor cu un debit de 2,2 l/h, sînt dispozitive indispensabile nu numai în laboratoarele de diferite genuri. Datorită simplității montajului și a ușurinței de curățire, ca și a unei rentabile interșanjabilități a părților componente, aceste dispozitive își găsesc o întrebuințare deosebit de economică în domeniul sanitar și al științei.
Împreună cu celelalte aparate de laborator ele sînt incluse în vastul nostru program de livrare.

Glas Keramik

AUSSENHANDELSUNTERNEHMEN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

DDR, 108 BERLIN, KRONENSTR 19—19 a
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WACKER

Siliconi

pentru Industria cauciucului

S 1066

Cauciuc siliconic pentru vulcanizare la cald

Vulcanizare la aer cald, fără presiune, în autoclave sau prese, pentru fabricarea de piese formate și ejectate cu caracteristici electro-mecanice optime. Se lucrează fără adezivi vulcanizabili, transparenți și pigmentați.

Cauciuc siliconic pentru vulcanizare la rece

Pentru fabricarea de forme turnate, elastice și rezistente la temperatură, pentru scopuri de electroizolație și mase de fixare. Prin adaosul unui catalizator de întărire se obțin caracteristici gumielastice la temperaturi normale.

Siliconi ca substanțe de separare

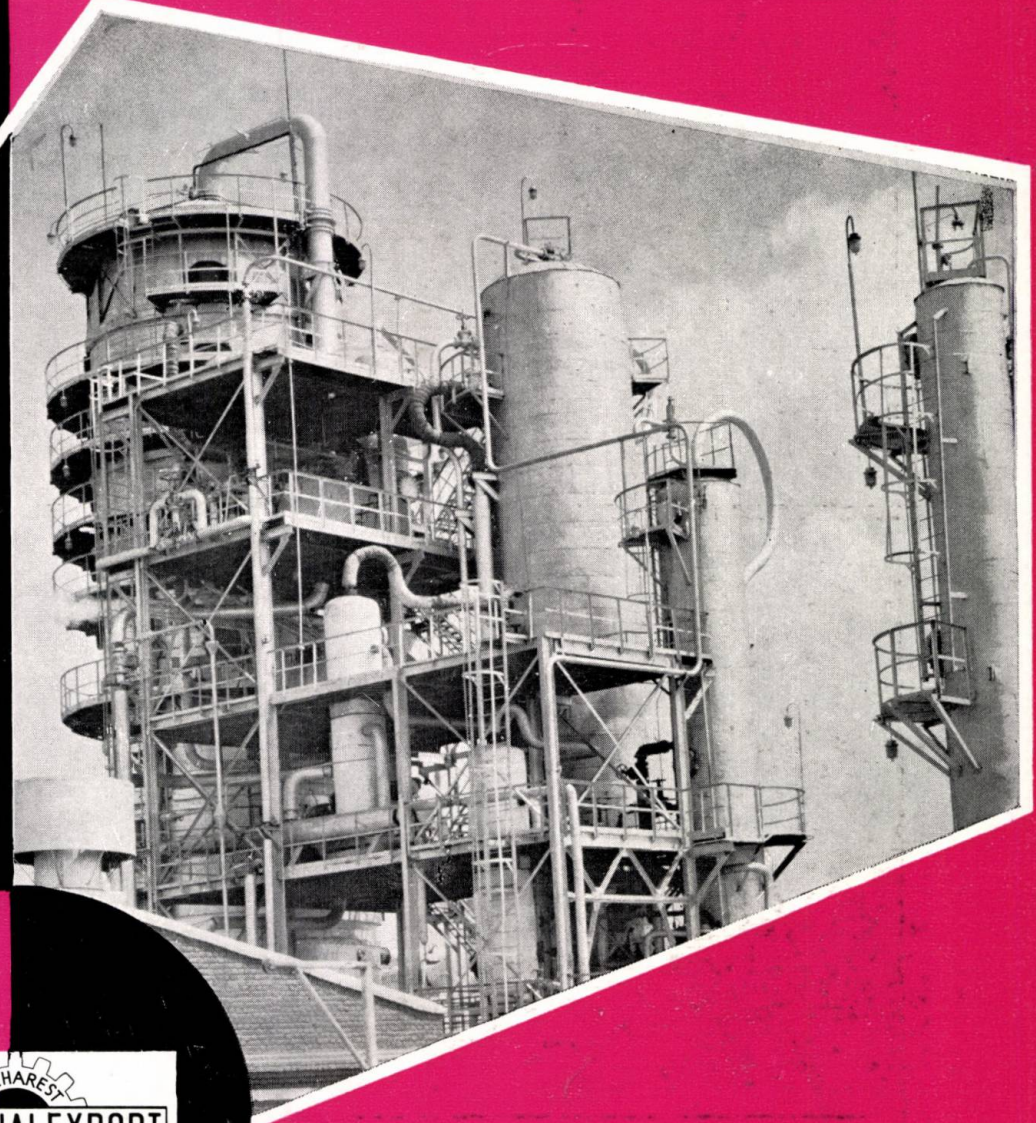
Pentru deformarea rapidă și îngrijită a produselor din cauciuc și materiale plastice de diferite feluri. Sînt rezistenți la căldură și nu lasa reziduuri în forme.

Vă stăm la dispoziție cu consultații și materiale documentare.

WACKER

WACKER-CHEMIE GMBH
8 München 22, Postfach 1
Republica Federală a Germaniei

Publicom



BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
RUMANIA

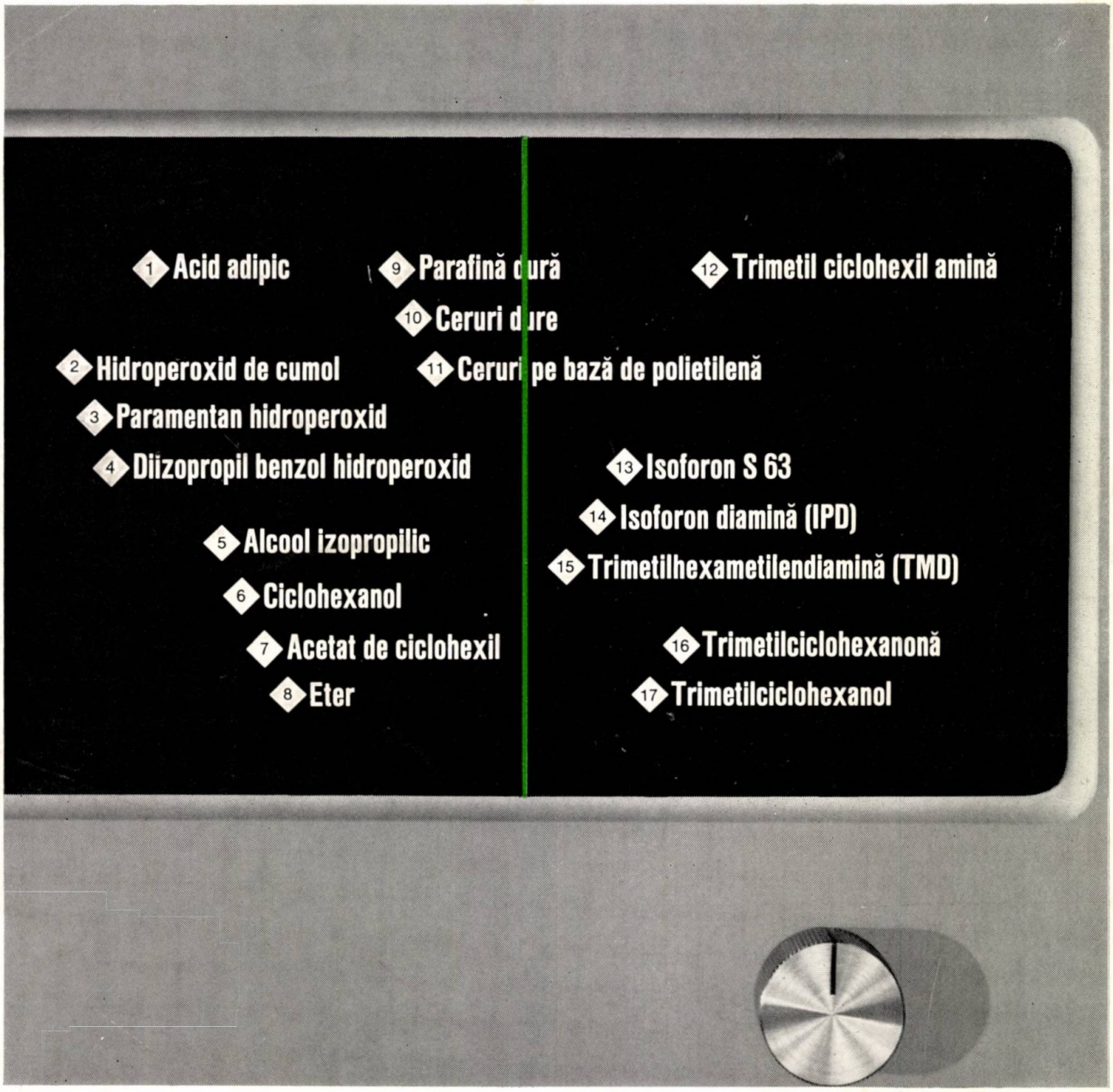
provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

- research works
- designing works
- delivery of equipement
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

Str Gabriel Péri, 2
Bucharest – Romania
elephone 116 – Telex 214

INDUSTRIALEXPORT

1969



Specialiştii caută
pe această
lungime de undă

1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	✂

Solicităm informaţii şi indicaţii
cu privire la produse similare prin secţia S/A 59
a firmei Scholven Chemie AG.

Firma Scholven Chemie se enumeră printre marile firme cu specific de chimie din R.F. a Germaniei, iar alături de cîteva rafinării face chiar parte din marile unităţi germane pentru prelucrarea uleiurilor minerale. In instalaţiile sale se produc gaze, carburanţi, combustibili, bitumen, alcooli, mase plastice, îngrăşăminte azotoase precum şi produse pe bază de azot pentru chimie şi tehnică.

Produsele chimice organice, care se fabrică în cadrul firmei Scholven Chemie fabricilor aferente, reprezintă materialele de pornire ale unor produse cu domenii ample de aplicare. Aceste produse sînt verificate şi prelucrate de specialistii din diferite sectoare.

SCHOLVEN-CHEMIE AG

O FILIALĂ A FIRMEI VEBA

466 Gelsenkirchen-Buer, Republica Federală a Germaniei, Abt. S/A. 59, Telefon 386/3916

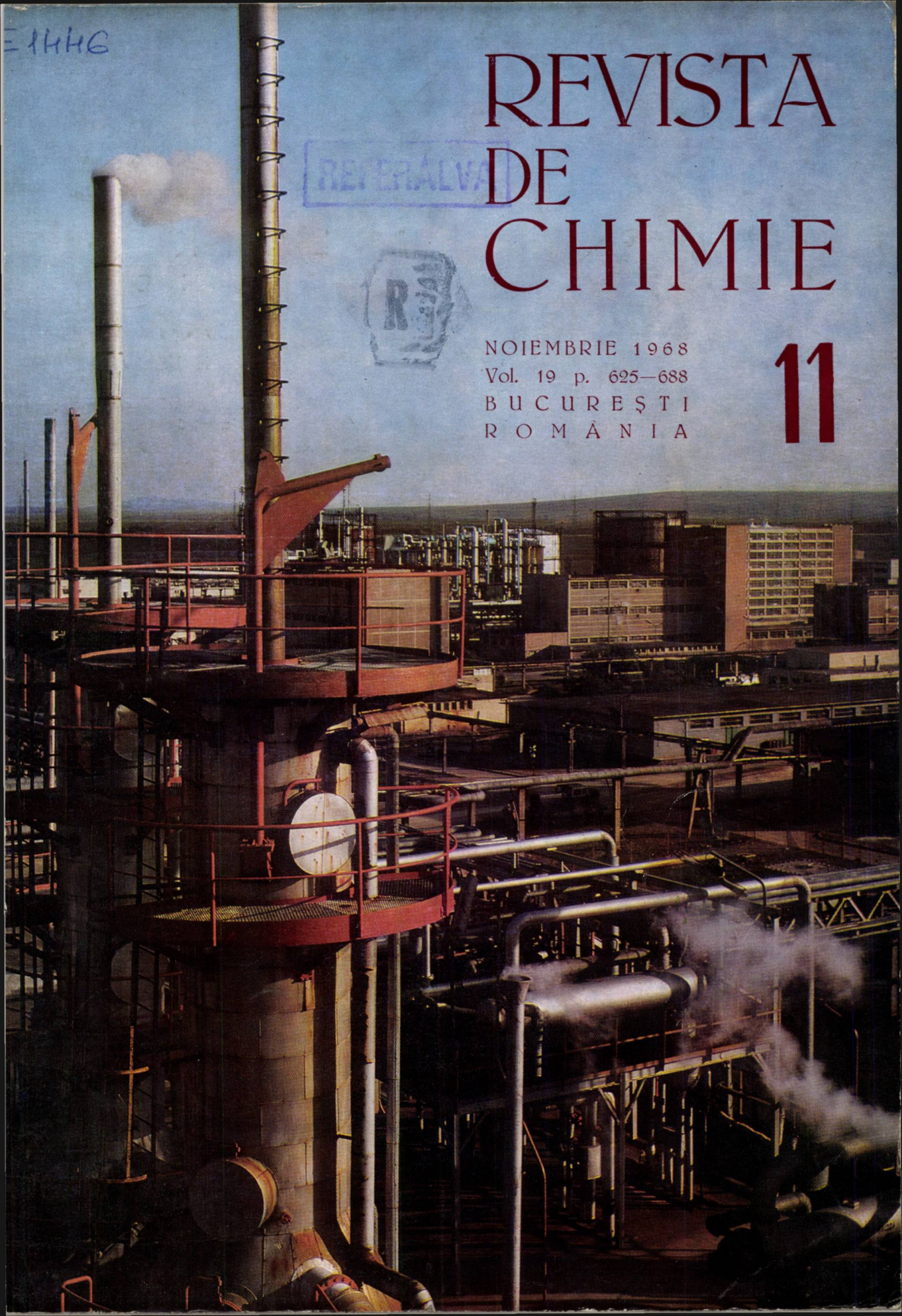
E1HHG

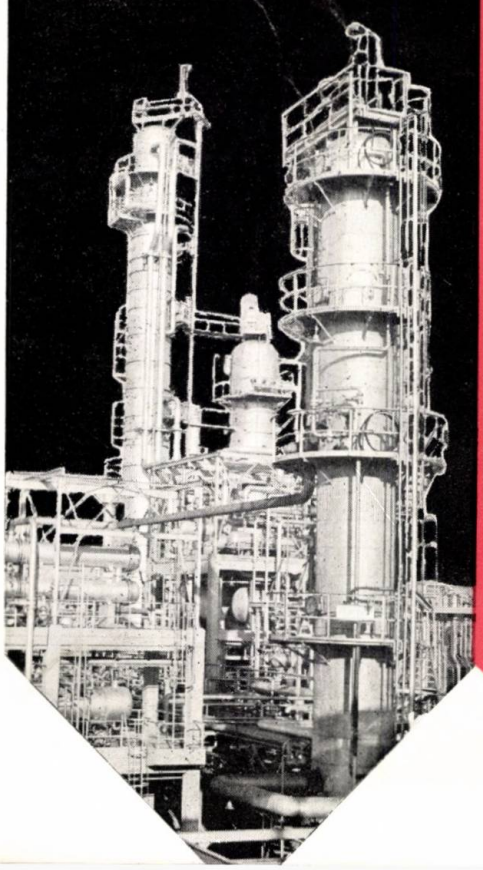
REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

NOIEMBRIE 1968
Vol. 19 p. 625—688
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

11





LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeignet für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltrokknung für Kühlschränke, Waschmaschinen, Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Innen- und Aussenanstrich
- EMAILS AUF GRUND VON ALKYD-SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

BUKAREST, Bd. REPUBLICII 1
Tel. 16.06.36 ✦ Telex. 184, 185
Postfach 525
Drahtanschrift: CHIMIMPORT—Bukares

E 1446

Nr. 11
NOIEMBRIE
VOL. 19
1 9 6 8

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ȘI AL CONSILIULUI NAȚIONAL
AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

F. G. COCU, R. LAZĂR și N. BĂRBULESCU 625—634 — Cicloadiții 1,3-dipolare. Stereochimia cicloadiției 1,3-dipolare a benzonitril-oxidului la norbornadienă

H. SANIELEVICI, L. FLORU și F. URSEANU 635—638 — Obținerea 4-clor-2-nitroanilinei

P. N. ȘTEFĂNESCU 639—642 — Sinteze de noi compuși indolici analogi de bufotenină

I. PETEU 643—649 — Distilarea în procesul de fabricație al sodei

I. BURCHE și S. CHISĂLIȚĂ 650—655 — Structura negrului de fum și efectul său asupra proprietăților fizico-mecanice ale vulcanizatelor

M. CONSTANTINESCU 656—663 — Purificarea de bioxid de carbon a gazului de sinteză brut la fabricarea amoniacului

L. BADEA 664—667 — Modelarea matematică a fluxurilor de materiale din instalațiile petrochimice

O. MAIOR și N. ARSENESCU 668—670 — Acetilarea și carbonilarea 2-metilfenoxatinei

D. AXENTE 671—674 — Privire de ansamblu asupra analizelor chimice necesare pentru controlul funcționării unei instalații de obținere a ^{15}N prin metoda schimbului chimic între acid azotic și oxid de azot

SCURTE COMUNICĂRI

C. LITEANU și N. DULĂMIȚĂ 675—676 — Determinarea sulfului din concentratele de zinc

M. NEMEȘ, E. FODOR și I. OPREANU 676 — Metodă rapidă pentru determinarea siliciului

D. CEAUȘESCU 676—677 — O metodă simplă și rapidă de determinare în aceeași probă a sulfaților, clorurilor și nitraților în analiza apelor naturale

L. CATON și I. AXINTE 677—680 — Asupra determinării complexometrice a zincului din bronzuri

V. VOINESCU, M. HERMAN și E. RAMONTIAN 678—680 — Asupra unor anhidride mixte ale acizilor 3-fenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic și 3-o-clorfenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

681—687

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

687—688

COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **Gh. M. Dinu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat. prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu** ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor-șef rubrică
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă Uzina de fibre sintetice-Săvinești

I P R A N

INSTITUT DE PROIECTĂRI PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ ȘI A ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Institutul IPRAN elaborează în mod complex documentațiile tehnice pentru:

instalații și uzine de acid sulfuric și derivați,
instalații și uzine de acid fosforic și derivați,
instalații și fabrici de produse fosfatice,
instalații și uzine de produse sodice,
instalații și uzine de amoniac și derivate,
instalații și fabrici de îngrășăminte minerale,
instalații și fabrici de săruri minerale,
instalații și fabrici de carbid,
instalații și uzine de pigmenți anorganici,
instalații și fabrici de oxigen și azot.

Institutul IPRAN mai elaborează detalii de sistematizare a zonelor industriale coordonate de MIPC și în mod complex documentațiile tehnice pentru noi unități de chimie anorganică și îngrășăminte, făcînd studii tehnico-economice și proiecte tehnice pentru utilajele tehnologice și auxiliare specifice profilului institutului.

Institutul IPRAN elaborează ca proiectant de specialitate documentații tehnice pentru lucrări din profilul institutului (tehnologie, arhitectură și construcții, ventilație și încălzire, canalizări antiacide, automatizare etc.), necesare proiectelor complexe ale altor organizații de proiectare.

Proiectele sînt elaborate de către Institutul IPRAN cu aplicarea procedeelor tehnologice la nivelul cel mai înaintat al tehnicii moderne, avînd randamente superioare, o productivitate înaltă și un preț de cost redus pentru produsele obținute.

Experiența dobîndită de proiectanți în cele două decenii de activitate constituie o chezășie a calității și eficienței tehnico-economice a proiectelor elaborate de institutul IPRAN în domeniul industriei chimiei anorganice și îngrășămintelor.

★

I P R A N
INORGANIC CHEMISTRY AND
FERTILIZER ENGINEERING INSTITUTE and

19—21, MIHAIL EMINESCU STREET
BUCHAREST — ROMANIA
Telephone: 11.79.40;
Telex: 183

INDUSTRIALEXPORT
STATE COMPANY FOR FOREIGN TRADE

2, Gabriel Peri Street
BUCHAREST — ROMANIA
TELEPHONE: 14.18.50;
TELEX: 114, 214, 215

At clients request, directly or in collaboration with other specialized companies the above mentioned institutes elaborate design documentations, engineering and technical consultations as follows:

Opportunity and feasability studies for setting up plants and chemical complex installations in view of chemical recovery according to national economy and world market requirements;

Technical-economical studies for chemical factories which would lead to optimum use of regional natural resources;

Development, systematization and modernization of chemical installations or factories having inorganic and fertilizer production profiles;

Complete designs for all engineering special purposes(site lay-out, industrial platforms, process plants, auxiliary sections and workshops, utilities sources, technical-management and social facilities afferent to plants) taking into account local conditions;

Provides for technical assistance for erection and start-up of the designed industrial plants;

Provides due to their specialists, technical consultations regarding the possibilities of achieving in optimum conditions, plants within the chemical industry field, namely: ammonia soda and derivates; sulphuric acid and derivates; phosphorus, nitrogen fertilizers as well as complex and compound fertilizers; inorganic industry (phosphoric acid and salts, bichromate, carbide, barium salts, fluorides etc.); inorganic pigments (iron oxides, zinc oxide, lithopone, chromates and chromium oxides etc.).

CONTENTS

F. G. COCU, R. LAZĂR and N. BĂRBULESCU

1,3-dipolar cycloadditions. The stereochemistry of the 1,3-dipolar cycloaddition of benzonitryloxide to norbornadiene.. 625

H. SANIELEVICI, L. FLORU and F. URSEANU

The obtention of 4-chlore-2-nitroaniline 635

P. N. ȘTEFĂNESCU

Syntheses of new analogous indolic bufotein compounds 639

I. PETEU

The distillation in the soda manufacturing process 643

I. BURCHE and S. CHISĂLIȚĂ

The carbon black structure and its effect on the physical-mechanical properties of vulcanised goods 650

M. CONSTANTINESCU

The purification of the raw synthesis gas from the carbon dioxide in ammonia production 656

L. BADEA

The mathematical modelling of the material flows from petrochemical installations 664

O. MAIOR and N. ARSENESCU

Acetylation and carbonylation of 2-methylphenoxatine 668

D. AXENTE

General view on the chemical analyses required to controll the functional of on installation for obiaining ^{15}N by the method of chemical exchange between nitric acid and nitrogen oxid.... 671

BRIEF PEPORTS

C. LITEANU and N. DULĂMIȚĂ

The determination of sulphur from zinc concentrates. 675

M. NEMEȘ, E. FODOR and I. OPRESCU

A rapid method for silicon determination..... 676

D. CEAUȘESCU

An easy and rapid method of determining in the same test the sulphates, chlorides and nitrates in the analysis of natural waters 676

L. CATON and I. AXINTE

The complexometric determination of zinc in bronzes 677

V. VOINESCU, M. HERMAN and E. REMONTIAN

Concerning some mixed anhydrides of the 3-phenyl-5-methyl-4-isoxazolcarboxilic and 3—0 chlorephenyl-5-methyl-4-isoxazol-carboxilic acids 678

WE PIKED UP FOR YOU

F. G. Cocu, R. Lazăr and N. Bărbulescu: **1,3-dipolar cycloadditions. The stereochemistry of the 1,3 dipolarcycloaddition of benzonitryloxide to norbornadiene,**

The 1,3-dipolar cycloaddition of benzonitryloxide to an excess norbornadiene allows to obtain a monoadduct Δ^3 iso-xazolinic formed of 88—80% isomer exo and 10—12% isomer endo.
By using a benzonitryloxide excess, the reaction leads to a bis-isoxazolinic diadduct formed of four isomers which have been separated by fractional crystallisation. The structure of these isomers has been determined by means of nuclear magnetic resonance spectra and the proton assignments have been checked by spin decoupling. In diadductions exo, endo, the cycle endo — 5,6 — isoxazoline has a differentiated influence on the H-2 and H-3 protons: the proton situated on the same side with the oxigen atom of the isoxazolinic cycle is discreened by about 0.30 ppm and the other is screened by 0.30—0.34 ppm.
The greater value of the coupling constants j exo. exo to j endo endo have been interpreted by the increase of the angles θ and θ' between the protons H-2n respectively H-3n and the bond $C_2 - C_3$ due to their pseudoeclipsed conformation (XXVII). The protons H-2 x and H-3 x are in an intercalary conformation (XXVIII) and the angles θ and θ' are not modified as against 3-phenyl Δ^2 isoxazoline in which the vicinal coupling J cis has the same value (11,5 cps) with J2x, 3x.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 625
D.C. 547.582.4:542.955

P. N. Ștefănescu: **Syntheses of new analogous indolic bufotein compounds**

In order to obtain compounds acting on the central nervous system, some new bufotein analogous compounds have been synthetised. The paper describes nine compounds for the synthesis of which a variant of the Bischler reaction has been used. It consisted of three stages: the reaction between bromacetone and aromatic amine, the Mannich reaction and the cyclization of arylaminoacetone.
The first result of the pharmacological tests are briefly presented. The experiments are continued.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 639
D.C. 615.78:547.751:547.993.3

I. Peteu: **The distillation in the soda manufacturing process**

The paper analyses the way in which the ammonia recovery process takes place along the height of the distillation apparatus used in the soda industry, when using the two working methods vif. under pressure and in vacuo.
The factors determining the dimensioning of the apparatus and the exploitation regime are discussed.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 643
D.C. 66.048:661.321

M. Constantinescu: **The purification of the new synthesis gas from the carbon dioxide in ammonia production**

The elimination of CO_2 from the synthesis gas obtained by methane cracking and CO conversion with water vapours is industrially achieved by the following methods.
a) CO_2 washing with water under pressure, a technique which is characterised by high losses of synthesis gas, obtention of impure CO_2, high investment and exploitation costs;
b) CO_2 washing under pressure with hot potassium carbonate using the warm vapours. The characteristics of this method are low investment and exploitation costs,, low synthesis gas losses and obtention of 98% CO_2 in the expansion gas.
c) washing of CO_2 with monoethanolamine which is associated with a high steam consumption at regeneration. CO_2 of 98% is obtained in the expansion gases.
In view of the mentioned considerations, it is advisable to use in the ammonia plants under construction the CO_2 washing with hot K_2CO_3 in which the methane reforming is achieved under pressure

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 656
D.C. 661.53

L. Badea: **The mathematical modelling of the material flows in the petrochemical installations**

The paper contains the description of a mathematical modelling method of the material flows for an installation consisting of n phases in which the raw matters, the intermediary products and the finished products are mixtures of components A, B, . . . W,.
The way of choosing the unknown quantities and establishing the equation system (restrictions) which together with an efficient function considered forms the mathematical model for the optimizing of material flows is presented. The mathematical model obtained can be solved by the known linear programming methods by means of an electronic computer.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 664
D.C. 665.69.09.001.57

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. Г. КОКУ,
Р. ЛАЗЭР И Н. БЭРБУЛЕСКУ

1,3 дипольная циклоаддитивность. Стереохимия дипольной циклоаддитивности безонитрилокиси к норборнадиену 625

Х. САНИЕЛЕВИЧ,
Л. ФЛОРУ и Ф. УРСЯНУ

Получение 4-хлор-2-нитроанилина 635

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ

Синтез новых индоловых составных аналогов буфотеина. 639

И. ПЕТЕУ

Дистилляция в процессе производства соды. 643

И. БУРКЕ и С. КИСЭЛИЦЭ

Структура сажи и ее действие на физико-механические свойства вулканизаторов 650

М. КОНСТАНТИНЕСКУ

Очистка сырого синтез газа от углекислоты при производстве аммиака. 656

Л. БАДЯ

Математическое моделирование потока материалов в нефтехимических установках-..... 664

О. МАЙОР и Н. АРСЕНЕСКУ

Ацетилирование и карбонирование 2-метилфеноксатина 668

Д. АКСЕНТЕ

О химических анализах необходимых для контроля работы установок по получению ^{15}N способом химического замена между азотной кислотой и окисью азота 671

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ЛИТЯНУ И Н. ДУЛЭМНЧЭ

Определение серы в цинковых конконцентратах 675

М. НЕМЕШ, Е. ФОДОР и И. ОПРЯНУ

Скоростной метод по определению кремния. 676

Д. ЧАУШЕСКУ

Простой и скоростной метод по определению в одной пробе сульфатов, хлоридов и нитратов при анализах природной воды .. 676

Л. КАТОН и И. АКСИНТЕ

Об комплексометрическом определении цинка из бронзы. 677

В. ВОЙНЕСКУ,
М. ГЕРМАН и Е. РАМОНТИАН

О ряде смешанных ангидрид 3-фенил-5-метил-4-изоксазолкарбокси - ловой и 3-0.-хлорфенил-5-метил4-изоксазолкарбоксиловой кислот 678

ИНТЕРЕСНО ДЛЯ ВАС

Ф. Г. К О К У, Р. Л А З ЭР и Н. Б Э Р Б У Л Е С К У: **1,3 дипольная циклоаддитивность. Стереохимия дипольной циклоаддицивности бензонитрилокси к норборнадиену**

Путем 1,3 дипольной циклоаддиции бензонитрилокиси при избытке норбонадиена получается Δ2-изоксазольный моноаддукт состоящий из 88—90% экзо-изомеров и 10—12% эндо-изомеров. Применяя излишек бензонитрилокиси реакция ведет к бис изоксазолиновому диаддукту состоящего из четырех изомеров которые были отфильтрованы посредством фракционированной кристаллизации. Структура этих изомеров была доказана при помощи спектров ядерного магнитного резонанса, а определение протонов было проверено посредством спин-спинового разъединения. В диаддукции экзо эндо, цикл эндо-5,6-изоксазольный имеет отличительное взаймодействие на протоны H_{-2} и H_{-3}: протон расположенный на одной стороне с атомом кислорода изоксазолинового цкла дезэкранировai с около $0{,}30_{ppm}$, а другой протон экранирован с $0{,}30—0{,}34_{ppm}$. Большие значения соеденительных констант J экзо, экзо по сравнению с J эндо, эндо были интерпретированы посредством увеличения углов θ и θ из протонов H_{2n} и соответственно, $H—_{3n}$ и связью $C_2—C_3$ благодаря псевдоэклиптической конформации (XXVII) в которой они находятся. Протоны $H-_{2x}$ и $H-_{3x}$ находятся в интеркаллированной конформации (XXVIII) и углы θ и θ′ не изменяются в отношении 3-фенила Δ^2— изоксазслина в котором соседнее соединение J цис имеет такое же значение (II, 5cps) с J 2x,3x.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. **625**
Д.К. 547. 582. 4: 542. 955

П. Н. Ш Т Е Ф Э Н Е С К У: **Синтезы новых индоловых составных аналогов буфотеина**

С целью получения составных влияющих на центральную нервную систему, синтетизировали новые аналоги буфотеина.
Работа содержит описание девяти составных; для их синтеза применяли вариант реакции Бишлера, состоящей из трех этапов: реакция между бромацетоном и ароматическим амином, реакцию Манниха и циклизацию ариламиноацетона.
Вкратце приводят первые результаты фармакологических тестов, продолжая испытания

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. **639**
Д. К. 615.78: 547. 751: 547. 993.3

И. П Е Т Э У: **Дистилляция в процессе производства соды**

В статье рассматривается способ прохождения процесса рекуперации аммиака на высоте дистилляционного аппарата применяемого в содовой промышленности при двух способах работы, под давлением и при вакууме.
В результате анализа выявляют факторы которые определяют размеры аппарата и режим эксплуатации.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. **643**
Д. К. 66. 048: 661. 321

М. К О Н С Т А Н Т И Н Е С К У: **Очистка сырого синтез газа от углекислоты при производстве амминака.**

Удаление углекислоты из синтез газа полученного посредством крекинга метана и конверсии CO водным паром производится промышленным путем следующими способами: — мытье CO_2 водой под давлением, отличающегося большими потерями синтез газа, получение неочиенного газа, большие затраты по капиталовложению и эксплоатации; — мытье CO_2 под давлением горячим углекислым калием в котором используются теплые газы после конверрсии CO с водным паром отличается малыми затратами по капиталовложению и эксплоатации, малыми потерями синтез газа и получение 98% CO_2 из экспансионного газа; — мытье CO_2 Моноэтаноламином отличается большим расходом рекуперированного пара. Получают 98% CO_2 из газовой экспансии.
Из указанных соображении является выгодным что-бы на ново-строющихся установках аммиака применяли-бы мытье CO_2 горячим K_2CO_3 при котором реформинг метана производится под давлением.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. **656**
Д. К. 661. 53

Л. Б А Д Я: **Математическое моделирование потока материалов в нефтехимических установках**

Статья содержит описание метода матаматического моделирования потока материалов для установки состоящей из п фаз в которой сырье, промежуточные материалы и готовые продукты являются смесями составных А, В,·····WУ,.
Приводят пример выборки неизвестных и установления системы уравнении (ограничения) которые вместе с функцией учитываемой эффективности составляет математическую модель по оптимизации потока материалов. Полученную математическую модель можно решить известными методами линейного программирования при помощи счетной электронной машины.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. **664**
Д. К. 665.69.09.001.57.

INHALT

F. G. COCU, R. LAZĂR
und N. BĂRBULESCU

1,3-Dipolar-Zykloadditionen. Stereochemie der 1,3-Dipolar-Zykloaddition des Benzolnitriloxyds bei Norbornadien..... 625

H. SANIELEVICI, L. FLORU
und F. URSEANU

Gewinnung des 4-Chlor-2-Nitroanilins 635

P. N. ŞTEFĂNESCU

Synthese neuer indolischer Analogverbindungen des Bufoteins 639

I. PETEU

Destillation im Herstellungsprozess des Sodas 643

I. BURCHE, und S. CHISĂLIŢĂ

Gefüge des Russes und dessen Wirkung auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der vulkanisierten Teilen.. 650

M. CONSTANTINESCU

Reinigung des Synthese-Rohgases vom Kohlendioxyd 656

L. BADEA

Mathematische Modellierung des Materialflusses in petrochemischen Anlagen 664

O. MAIOR und N. ARSENESCU

Azetylierung und Karbonylierung des 2-Methylphenoxatins 668

D. AXENTE

Gesamtübersicht über die notwendigen chemischen Analysen für die Betriebskontrolle einiger Anlagen zur Gewinnung des ^{15}N durch das Verfahren des chemischen Austausches zwischen Salpetersäure und Stickoxyd 671

KURZREFERATE

C. LITEANU und N. DULĂMIŢĂ

Bestimmung des Schilfs in Zinkkonzentrate 675

M. NEMEŞ, E. FODOR und I. OPREANU

Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliziums 676

D. CEAUŞESCU

Ein einfaches und rasches Verfahren zur Bestimmung der Sulphate, Chloride und Nitrate in der gleichen Probe bei der Analyse des natürlichen Wassers.... 676

L. CATON und I. AXINTE

Über die complexometrische Bestimmung des Zinks in der Bronze..... 677

V. VOINESCU, M. HERMAN
und E. RAMONTIAN

Über einige gemischte Anhydride der 3-Phenyl-5-Methyl-4-Isoxasolcarboxylsaüre und der 3-0. Chlorphenyl-5-Methyl-4-isoxasocarboxylsäure 678

FÜR SIE NOTIERT

F. G. Cocu, R. Lazăr und N. Bărbulescu: **1,3-Dipolar-Zykloadditionen. Stereochemie der 1,3-Dipolar-Zykloaddition des Bezolnitriloxyds bei Norbornadien**

Durch die 1,3-Dipolar-Zykloaddition des Benzolnitriloxyds bei einem Überschuss an Norbornadien wird ein Δ^2 – Isoxasolin-Monoadukt gewonnen, bestehend aus 88–90% Exo-Isomer und 10–12% Endo-Isomer. Bei Verwendung eines Überschusses an Benzolnitriloxyd fällt bei der Reaktion ein Bis-Isoxasolin-Diadukt an, bestehend aus vier Isomeren, die durch eine fraktionierte Kristallisation getrennt wurden. Die Struktur dieser Isomere wurde durch kernmagnetische Resonanzspektren nachgewiesen, während die Atribute der Protone durch Spinentkopplung ermittelt wurden. Der 5,6-Isoxasolin-Endozyklus übt einen unterschiedlichen Einfluss auf die Protone H-2 und H-3 aus. Das Proton auf der gleichen Seite wie das Sauerstoffatom des Isoxalinzykluses wird um etwa 0,30 ppm entschirmt während das andere um 0,30–0,34 ppm abgeschirmt wird.
Die grösseren Werte der Kopplungskonstanten Jexo exo gegenüber Jendo endo wurden durch die Vergrösserung der Winkel θ und θ' zwischen den Protonen H-2 bzw. H-3 und die $C_2 - C_3$ – Verbindung durch die pseudo-überstrahlte Beschaffenheit (XXVII) derselben bestimmt. Die Protone N-2x und H-3x sind eingeschaltet (XXVII) und die Winkel θ und θ' verändern sich nicht im Verhältnis zu 3-Phenyl Δ^2 – Isoxalin, in der die benachbarte Jcis-Kopplung den gleichen Wert (11,5 cps) wie J 2x, 3x besitzt.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 625
D.K. 547.582.4:542.955

P. N. Ştefănescu: **Synthese neuer indolischer Analogverbindungen des Bufoteins**

Im Hinblick auf die Gewinnung neuer Verbindungen, die auf das zentrale Nervensystem wirken, wurden neue Analogverbindungen des Bufoteins synthetisiert.
Der Verfasser gibt eine Beschreibung der neuen Verbindungen, für deren Synthetisierung eine Variante der Bischler-Reaktion in drei Etappen angewandt wurde: Reaktion zwischen Bromazeton und dem aromatischen Amin, die Mannich-Reaktion und die Ringbildung des Arylaminazetons.
Abschliessend wird ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der pharmazeutischen Teste gegeben. Die Versuche werden fortgesetzt.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 639
D.K. 615.78:547.751:547.993.3

I. Peteu: **Destillation im Herstellungsprozess des Sodas**

Im Aufsatz wird die Art und Weise analysiert, in der der Prozess der Widergewinnung des Ammoniak an dem, in der Sodaindustrie verwendeten Destillationsapparat verläuft, wenn eine der beiden Arbeitsmethoden, unter Druck oder im Vakuum, verwendet wird.
Auf Grund dieser Analyse werden die Faktoren dargelegt, die die Abmessung des Apparats und die Betriebsweise bestimmen.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 643
D.K. 66.048.:661.321

M. Constantinescu: **Reinigung des Synthese-Rohgases vom Kohlendioxyd**

Die Ausscheidung des CO_2 aus dem beim Kracken des Methans und der CO-Konversion mit Wasserdampf anfallenden Synthesegases erfolgt im industriellen Masstab durch folgende Verfahren:
– Auswaschen des CO_2 mit Wasser unter Druck, kennzeichnet durch grosse Gasverluste, Gewinnung eines unreinen CO_2, grosse Invest- und Betriebskosten;
– Auswaschen des CO_2 unter Druck mit heissem Kaliumkarbonat bei Verwendung der warmen Gase nach der CO_2-Konversion mit Wasserdampf, kennzeichnet durch niedrige Invest- und Betriebskosten, geringe Gasverluste und Gewinnung von 98%-igem CO_2 im Expansionsgas;
– Auswaschen des CO_2 mit Monoäthanolamin, kennzeichnet durch einen grossen Verbrauch an Regenerationsdampf. Aus den Expansionsgasen wird 98%-iges CO_2 gewonnen.
Schlussfolgernd wird der Vorteil unterstrichen, bei den neuerrichteten Ammoniakanlagen die Auswaschung des CO_2 mit heissem K_2CO_3 bei Methanreforming unter Druck anzuwenden.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 656
D.K. 661.53

L Badea: **Mathematische Modellierung des Materialflusses in den petrochemischen Anlagen**

Der Verfasser beschreibt eine Methode der mathematischen Modellierung des Materialflusses für eine Anlage aus n Phasen, in der Rohstoffe, Zwischenprodukte und Fertigerzeugnisse, Gemische der Komponenten A,B, ...,W, sind.
Es wird die Auswahlweise der Unbekannten und die Ermittlung des Gleichungssystems dargelegt, die gemeinsam mit einer Funktion der erwogenen Effizienz, das mathematische Modell für die Optimalgestaltung des Materialflusses darstellen.
Das erzielte mathematische Modell kann durch bekannte Methoden der linearen Programmierung mit Hilfe eines Elektronenrechners aufgestellt werden.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 664.
D. K. 665. 69. 09. 001. 57

SOMMAIRE

F. G. COCU, R. LAZĂR
et N. BĂRBULESCU

Cycloadditions 1,3-dipolaires. La stéréochimie de la cycloaddition 1,3-dipolaire du benzonitryloxyde à la norbornadiène 625

H. SANIELEVICI. L. FLORU et F. URSEANU

L'obtention de la 4-chlore-2-nitroaniline 635

P. N. ŞTEFĂNESCU

Synthèses de nouveaux composés indoliques analogues de bufoténine..... 639

I. PETEU

La distillation dans le processus de fabrication de la soude 643

I. BURCHE et S. CHISĂLIŢĂ

La structure du noir de fumée et son effet sur les propriétés physico-chimiques des produits vulcanisés 650

M. CONSTANTINESCU

La purification du gaz de synthèse brut du bioxyde de carbon dans la fabrication de l'ammoniac 656

L. BADEA

Le modelage mathématique des flux de matériaux des installations pétrochimiques 664

O. MAIOR et N. ARSENESCU

L'acétylation et la carbonilation de la 2-méthylphénoxathine 668

D. AXENTE

Vue d'ensamble des analyses chimique requise pour le contrôle de fonctionnement d'une installation a obtenir du ^{15}N par la méthode de l'échange chimique entre l'acid azotique et l'oxyd d'azote 671

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. LITEANU et N. DULĂMIŢĂ

La détermination du soufre dans les concentrés de zinc 675

M. NEMEŞ, F. FODOR et I. OPREANU

Méthode rapide pour la détermination du silicium 676

D. CEAUŞESCU

Une méthode simple et rapide pour déterminer dans le même essai les sulfates, les chlorures et les eaux naturelles.... 676

L. CATON et I. AXINTE

Sur la détermination complexométrique du zinc dans les bronzes..... 677

V. VOINESCU, M. HERMAN
et E. RAMONTIAN

Certaines anhydrides mixtes des acides 3-phényl-5-méthyl-4-isoxazolcarboxiliques et 3—0 chlorephényl-5 méthyl-4-isoxazolcarboxilique 678

NOUS AVONS RETENU POUR VOUS . . .

F. G. Cocu, R. Lazăr et N. Bărbulescu: **Cycloadditions 1,3-dipolaires. La stéréochimie de la cycloaddition 1,3-dipolaire du benzonytriloxyde à la norbornadiène**

Par la cycloaddition 1,3-dipolaire du benzonytriloxyde à un excès de norbornadiène on obtient un monoadducte Δ^2 — isoxazolinique formé de 88—90% isomère exo et 10—12% isomère endo. Utilisant un excès de benzonitryloxyde, la réaction conduit à un diadducte bis-isoxazolinique formé par cristallisation fractionnée. La structure de ces isomères a été mise en évidence à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire et les attributions des proton sont été vérifiées par découplage de spin. Dans les diadductes exo, endo, le cycle endo-5,6-isoxazolique a une influence différenciée sur les protons H-2 et H-3: le proton situé du même côté que l'atome d'oxygène du cycle isoxazolinique est désécranté d'environ 0,30 ppm et l'autre est écranté de 0,30—0,34 ppm. Les valeurs plus grandes des constantes de couplage j exo par rapport à j endo ont été interprétées par l'augmentation des angles θ et θ' entre les protons H-2_n respectivement H-3_n et le lien $C_2 - C_3$, en raison de la conformation pseudo-éclipsée (XXVII) où ils se trouvent. Les protons H — 2 x et H — 3 x se trouvent dans une confrontation intercalaire (XXVIII) et les angles θ et θ' ne se modifient pas par rapport à la 3-phényl Δ^2 — isoxazoline où le couplage vicinal J_{cis} a la même valeur (11,5 cps) que J 2x, 3x.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 625
C.D. 547.582.4:542.955

P. N. Ştefănescu: **Synthèses de nouveaux composés indoliques analogues de bufoténe**

En vue d'obtenir des composés agissant sur le système nerveux central, on a synthétisé de nouveaux composés analogues de bufoténe. L'article contient la description de neuf composés, pour la synthèse desquels on a utilisé une variante de la réaction entre la bromacétone et l'amine aromatique, la réaction Mannich et la cyclisation de l'arylaminoacétone. On présente brièvement les premiers résultats des tests pharmacologiques. Les expériences continuent.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 639
C.D. 615.78:547.751.547.993.3

I. Peteu: **La distillation dans le processus de fabrication de la soude**

L'article analyse la manière dont se déroule le processus de récupération de l'ammoniac sur la hauteur de l'appareil de distillation utilisé dans l'industrie de la soude, lorsque l'on utilise les deux méthodes de travail, sous pression ou dans le vide.
On met en évidence les facteurs qui déterminent l'établissement des dimensions de l'appareil et le régime d'exploitation.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 643
C.D. 66.048:661.321

M. Constantinescu: **La purification du gaz de synthèse brut du bioxyde de carbone dans la fabrication de l'ammoniac**

L'élimination du CO_2 du gaz de synthèse obtenu par le cracking du méthane et la conversion du CO aux vapeurs d'eau est réalisée industriellement par les procédés suivants:

— lavage à l'eau sous pression du CO_2, procédé caractérisé par de grosses pertes de gaz de synthèse, obtention de CO_2 impur, frais d'investissement et d'exploitation élevés;

— lavage du CO_2 sous pression, en carbonate de potassium brûlant, en utilisant les gaz chauds résultés de la conversion du CO à vapeurs d'eau. Caractéristiques du procédé: frais d'investissement et d'exploitation réduits, faibles pertes de gaz, de synthèse et obtention du CO_2 à 98% dans le gaz d'expansion;

— lavage du CO_2 à la monoéthanolamine, caractérisé par une grande consommation de vapeur à la régénération. On obtient du CO_2 à 98% dans les gaz d'expansion.

Il ressort de ce qui précède qu'il est avantageux d'utiliser dans les installations d'ammoniac nouvelles le lavage du CO_2 au K_2CO_3 brûlant, où le reforming du méthane s'effectue sous pression.

Revj Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 656
C.D. 661.53

L. Badea: **Le modelage mathématique des flux de matériaux dans les installations pétrochimiques**

L'article contient la description d'une méthode de modelage mathématique des flux de matériaux pour une installation formée de n phases où les matières premières, les produits intermédiaires et les produits finis sont des mélanges de composants A, B, . . . W. On présente la maniére de choisir des inconnues et d'établir le système d'équations (restrictions) qui forme, avec une fonction d'efficience considérée, un modèle mathématique pour l'optimisation du flux de matériaux.
Le modèle mathématique obtenu peut être résolu par les méthodes connues de programmation linéaire à l'aide d'une calculatrice électronique.

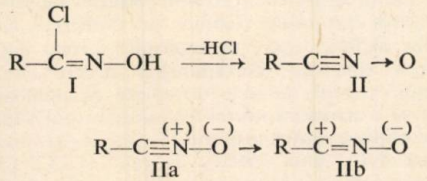
Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 11, p. 664
C.D. 665.69.09.001.57.

F. G. Cocu, R. Lazăr şi N. Bărbulescu

CICLOADIŢII 1,3-DIPOLARE

Stereochimia cicloadiţiei 1,3-dipolare a benzonitril-oxidului la norbornadienă*

Prin adiţia 1,3-dipolară a nitriloxizilor la alchene se obţin cu uşurinţă compuşi cu ciclu Δ^2-izoxazolinic [1—5]:



Schema 1

Pe baza încercărilor de extindere a acestei reacţii la cicloalchene s-a stabilit: compuşii cu nucleu ciclopentenic adiţionează cu multă uşurinţă benzonitriloxidul, în timp ce compuşii care conţin un nucleu ciclohexenic reacţionează numai în cazurile în care dubla legătură endociclică este activată prin grupări atrăgătoare de electroni [6 şi 7].

Norbornadiena şi derivaţii norbornenici posedă duble legături suficient de reactive pentru a forma produşi de cicloadiţie cu compuşi 1,3-dipolari [7—14] şi 1,4-dipolari [15 şi 16].

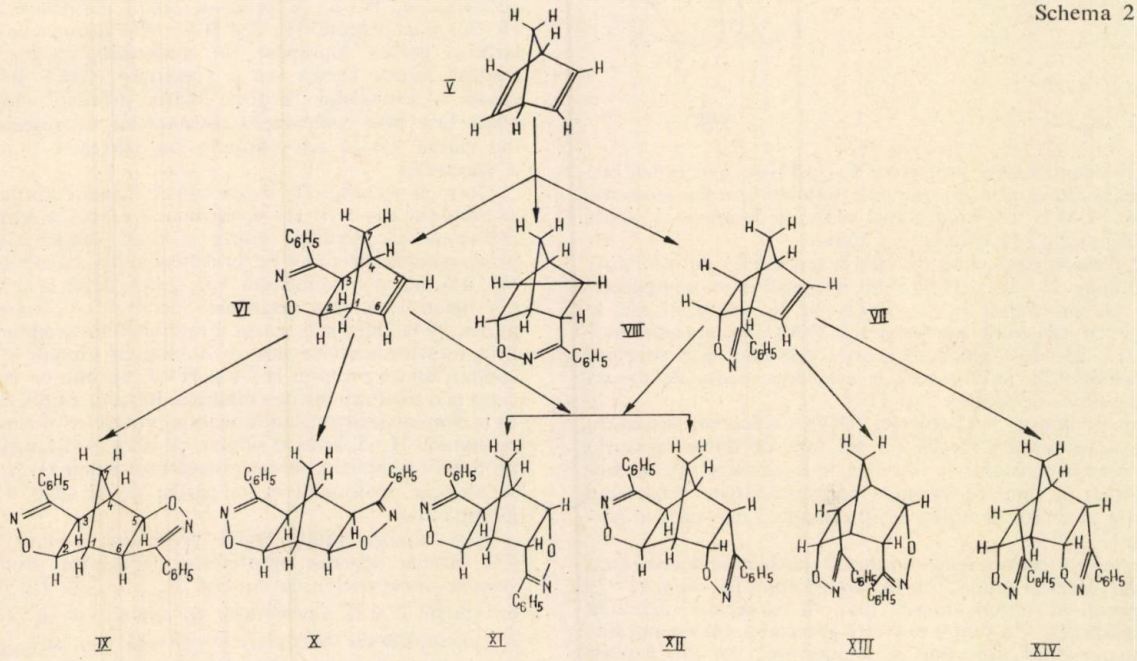
Ca şi reacţiile de tip Diels-Alder, adiţiile 1,3-dipolare sînt stereoselective şi au loc în *cis* [11]. S-a stabilit că cicloadiţia 1,3— şi 1,4-dipolară a difenilnitriliminei [13 şi 14], fenilazidei [12], azometinilidelor [17], esterului azodicarboxilic [16], tiobenzoilizocianatului [15] şi nitronelor [18 şi 19] la dubla legătură a norbornenului sau norbornadienei are loc în *cis*.

Prin cicloadiţia 1,3-dipolară a unei singure molecule de benzonitriloxid la norbornadienă se obţine un monoaduct care poate avea configuraţie *exo* (VI) sau *endo* (VII), în funcţie de partea din care a avut loc atacul benzonitriloxidului asupra dublei legături (schema 2).

Dacă se utilizează un exces de benzonitriloxid, intră în reacţie ambele legături duble ale norbornadienei, obţinîndu-se un diaduct bis-izoxazolinic.

În funcţie de orientarea relativă a ciclurilor izoxazolinice faţă de puntea metilenică, sînt posibili trei izomeri de configuraţie: *exo, exo; exo-endo* şi *endo, endo*. Fiecare dintre aceştia poate prezenta doi izomeri de poziţie, după cum ambele cicluri izoxazolinice sînt orientate cu atomii de oxigen spre acelaşi capăt de punte sau invers. Pentru prima orientare, se va adopta în mod convenţional denumirea *sin*, iar pentru a doua *anti*. Prin urmare, teoretic, poate fi prevăzută existenţa a şase diaducţi izomeri (IX — XIV), (schema 2), care, conform convenţiei amintite, vor fi denumiţi; *exo, exo-anti* (IX), *exo, exo-sin* (X), *exo, endo-anti* (XI, *exo, endo-sin* (XII), *endo, endo-anti* (XIII) şi *endo, endo-sin* (XIV).

Schema 2



Condensarea benzonitriloxidului cu exces mare de norbornadienă duce la un compus cu p.t. = 63—65°C, solubil în eter, care prin analiză corespunde unui produs de cicloadiţie în raport 1: 1 ($C_{14}C_{13}ON$), monoaductul VI [7], şi o masă cristalină insolubilă în eter, a cărei analiză corespunde unui produs de cicloadiţie în raport 1: 2 ($C_{21}H_{18}O_2N_2$).

Schimbînd raportul molar al reactanţilor în favoarea benzonitriloxidului (V: II = 1:2; 1:3), se obţine ca produs prin-

* Spectrele R.M.N. şi decuplările de spin au fost efectuate la Centrul de chimie organică al Academiei R.S.R. de cercetător F. Chiraleu.

Tabela 1

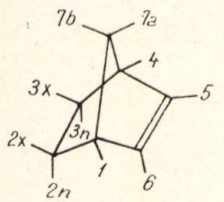
Fracţiunea	p.t. (°C)	Caracteristici
A	230—231	solubil în benzen la fierbere recristalizat din benzen
B	223—225	solubil în benzen la fierbere recristalizat din alcool izoamilic
C	188—189	Solubil în benzen la fierbere recristalizat din alcool izoamilic
D	325—327 (desc.)	insolubil în benzen la fierbere recristalizat din anhidridă acetică

cipal al reacţiei diaductul ($C_{21}H_{18}O_2N_2$), însoţit de mici cantităţi de monoaduct VI. Prin prelucrarea diaductului brut s-au izolat următoarele fracţiuni distincte, prezentate în tabela 1.

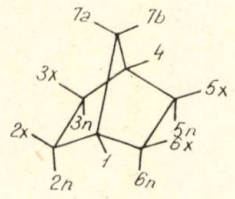
Precizarea structurilor acestor compuşi este posibilă prin studierea spectrelor lor de rezonanţă magnetică nucleară.

Analiza spectrelor R.M.N. ale monoaducţilor şi diaducţilor care se obţin în reacţiile de cicloadiţie dipolară la norbornadienă şi derivaţi norbornenici este facilitată de structura rigidă a scheletului biciclo [2, 2, 1] heptanic pe care îl conţin, în care poziţiile protonilor sînt fixe, iar valorile unghiurilor diedre sînt cunoscute destul de exact din alte metode [20 şi 22].

Notînd cu *n* atomii de hidrogen *endo* şi cu *x* atomii de hidrogen *exo*, se reprezintă, în general, prin formula XV, scheletul norbornenic şi, prin formula XVI, scheletul norbornanic:



XV



XVI

Pentru identificarea protonilor în spectrele experimentale, se utilizează cîteva principii generale stabilite în urma studiului spectrelor R.M.N. ale unui număr mare de compuşi cu structură biciclo (2, 2, 1)heptanică, şi anume:

— deplasarea spre cîmp mai mic a semnalelor de rezonanţă ale protonilor H—2*x* şi H—3*x* din izomerul *endo*, comparativ cu cele ale protonilor H—2*n* şi H—3*n* din izomerul *exo* la compuşii cu structură norbornenică (XV) sau norbornanică (XVI) [13, 23—30]; valoarea acestei deplasări este cuprinsă în domeniul 0,28—0,72 p.p.m. şi este dependentă de natura substituenţilor din poziţiile 2 şi 3:

— în compuşii norbornenici (XV), valoarea deplasării chimice a protonului H—7*a* (în sin faţă de dubla legătură) rămîne practic constantă la trecerea de la izomerul *exo* la izomerul *endo*, în timp ce valoarea corespunzătoare protonului H—7*b* (în anti faţă de dubla legătură) suferă deplasări importante [28]:

— compuşii norbornenici formează cu benzenul complecşi moleculari slabi în raport 1 :1, în care protonii H—7*a* şi H—7*b* sînt ecranaţi în măsură diferită [25]. În consecinţă, diferenţa de deplasare chimică dintre ei creşte apreciabil, făcînd posibilă determinarea fără dificultăţi a constantelor lor de cuplare geminală şi la distanţă. Benzenul produce, de asemenea, o ecranare puternică a protonilor H—2*x* şi H—3*x* în derivaţii *endo*, *endo*-disubstituiţi ai norbornenului [30];

— constantele de cuplare vicinală între protonii *exo*, *exo* diferă apreciabil de constantele de cuplare între protonii *endo*, *endo* [12, 13, 15, 16, 23, 25, 27—32];

$$J_{2x,3x} > J_{2n,3n}.$$

Valorile constantelor de cuplare $J_{2x,3x}$ şi $J_{2n,3n}$ variază într-un domeniu larg (4,1—12,9 cps şi respectiv 4,4—9,7 cps), în funcţie de natura substituenţilor din poziţiile 2 şi 3;

— protonii H—1 şi H—4 de la capetele punţii metilenice sînt cuplaţi numai cu protonii vecini *exo*, H—2*x* şi H—3*x* (respectiv H—5*x* şi H—6*x*). Acestor cuplări le corespund valori cuprinse între 3,0 şi 5,5 cps. Nu s-a constatat un cuplaj observabil al protonilor H—1 şi H—4 cu protonii vecini *endo*, unghiul diedru dintre ei avînd o valoare nefavorabilă pentru cuplare (82°), [12, 13, 15, 16, 24—26, 28—32];

— protonii punţii metilenice H—7*a* şi H—7*b* sînt cuplaţi stereospecific la distanţă cu protonii *endo* H—2*n* şi H—3*n* ($J_{7a,2n} \approx J_{7a,3n} = 2{,}0$—$3{,}1$ cps), precum şi, respectiv, cu protonii vinilici H—5 şi H—6 situaţi în poziţie *anti* ($J_{7b,5} = J_{7b,6} = 0{,}69$—$0{,}96$ cps), datorită unei dispuneri favorabile sub formă de „*M*" a legăturilor care-i separă [24, 25, 28—30, 33—35].

SPECTRUL R.M.N. AL MONOADUCTULUI

În spectrul R.M.N. al monoaductului (fig. 1, *a*) se constată prezenţa unui multiplet de cinci protoni centrat de $\delta = 7{,}53$ p.p.m., caracteristic protonilor fenilici. În domeniul caracteristic protonilor olefinici apare un multiplet format din două cuartete, practic simetrice, corespunzînd fiecare cîte unui proton. Prezenţa acestor semnale dovedeşte că monoaductul VI nu poate avea o structură nortriciclenică de tipul VIa.

Multipletul obţinut pentru protonii H—5 şi H—6 constituie, de fapt, partea *AB* a unui spectru de tipul *ABXY* [24, 25, 36 şi 37], pe care aceştia îl formează cu protonii H—1 şi H—4 de la capetele punţii metilenice.

Substituenţii atrăgători de electroni, ca: halogen [25, 29 şi 38], nitro [24], carboxil [39], nitril [28], oxidril [28], sau heteroatomul unui heterociclu [13, 15 şi 16], legat la atomul de carbon din poziţia 2, dezecranează protonul H—1 de la capătul de punte vecin, datorită efectului lor inductiv şi de cîmp. Pe această bază, semnalul de la cîmp mai scăzut, centrat la $\delta = 3{,}27$ p.p.m., se atribuie protonului H—1, dezecranat datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al atomului de oxigen din ciclul 2,3-izoxazolinic, iar semnalul de la cîmp mai mare, centrat la $\delta = 3{,}15$ p.p.m., se atribuie protonului H—4, care, fiind mai îndepărtat de atomul de oxigen, este influenţat mai puţin. Protonii H—1 şi H—4, fiind cuplaţi vicinal cu protonii H—5 şi, respectiv, H—6, cu protonii punţii metilenice (H—7*b* şi H—7*a*) şi cu protonii H—2 şi H—3, dau semnale de rezonanţă largi şi parţial suprapuse. În consecinţă, rămîne accesibilă analizei numai partea *AB* a spectrului *ABXY* şi atribuirea exactă a semnalelor fiecăruia dintre protonii vinilici nu se poate face prin compararea constantelor de cuplare obţinute din partea *AB* cu cele obţinute din partea *X* şi respectiv *Y* a spectrului.

Întrucît protonul H—6 este cuplat vicinal cu protonul H—1 şi protonul H—5 cu H—4, atribuirea exactă a semnalelor de rezonanţă ale fiecăruia dintre protonii vinilici este posibilă prin studierea spectrelor de dublă rezonanţă magnetică nucleară [40, 41], ale monoaductului VI. Astfel, după cum se observă din figura 1, *b*, prin decuplarea de spin a protonului H—4, partea de la cîmp mai scăzut a multipletului olefinic se simplifică, transformîndu-se într-un dublet, ca urmare a dispariţiei cuplării dintre protonii H—4 şi H—5, în timp ce partea de la cîmp mai înalt rămîne neschimbată. Rezultă, implicit, că partea de la cîmp mai scăzut a multipletului protonilor olefinici aparţine protonului H—5. În mod similar, pe baza modificării spectrului protonilor olefinici prin decuplarea protonului H—1 (fig. 1, *c*), se atribuie protonului H—6 partea de la cîmp mai înalt a multipletului.

Din analiza multipletului protonilor olefinici se obţin atît valorile deplasărilor chimice ale acestor protoni, cît şi valorile constantelor de cuplare $J_{5,6}$, $J_{4,5}$ şi $J_{1,6}$ prezentate în tabelele 2 şi 3. Constantele de cuplare de tip alilic $J_{1,5}$ şi $J_{4,6}$ şi constantele de cuplare la distanţă $J_{5,7b}$ şi $J_{6,7b}$ probabil că au valori destul de mici, sub limita de rezoluţie a aparatului, deoarece semnalele multipletului protonilor olefinici H—5 şi H—6 nu prezintă scindări suplimentare observabile, nici înainte, nici după decuplarea de spin a protonilor H—1 şi H—4 (fig. 1, *b* şi *c*).

Protonii H—2 şi H—3 care sînt cuplaţi vicinal prezintă un spectru de tip *AB*, format din două dublete simetrice, destul de depărtate între ele datorită diferenţei mari de deplasare chimică. Dubletul de la cîmp mai scăzut ($\delta = 4{,}97$ p.p.m.) se atribuie protonului H-2, dezecranat puternic datorită atomului de oxigen al ciclului izoxazolinic. Dubletul de la cîmp mai mare ($\delta = 3{,}78$) se atribuie protonului H—3, care este deze-

cranat de legătura $\rangle C{=}N\diagup$ vecină, însă în măsură mai mică decît H—2. Valoarea constantei de cuplare $J_{2,3} = 8{,}5$ cps corespunde unei orientări în *cis* a celor doi protoni H—2 şi H—3.

Conform principiilor discutate anterior, numai în izomerul *endo* (VII) are loc un cuplaj favorabil (circa 3—5 cps [15, 18, 28 şi 30]) cu protonii vecini de la capetele de punte H—1 şi, respectiv, H—4. Întrucît în spectrul protonilor H—2 şi H—3 nu se constată o scindare suplimentară atît de mare, rezultă că monoaductul obţinut posedă configuraţia *exo* (VI). Încă un argument în favoarea structurii VI este şi prezenţa în spectru a unei scindări mici a semnalelor protonilor H—2 şi H—3, ca urmare a unei dispuneri favorabile cuplării la distanţă cu protonul H—7*a* [24, 25, 28—30, 33, 34]. Prin experienţele de decuplare de spin între protonii H—2 şi H—3 (fig. 1, *d*, *e*), scindările semnalelor acestor protoni, datorită cuplării la distanţă cu H—7, devin mai clare şi se obţin valorile $J_{2n,7a} = 1{,}5$ cps şi $J_{3n,7a} = 0{,}8$ cps. Este interesant că fiecare dintre cele două semnale ale dubletului aparţinînd protonului H—2*n* prezintă o structură fină de triplet nesimetric, care poate fi atribuită unei suprapuneri între cuplările la distanţă H—2*n* şi H—7*a* şi cuplarea protonului H—2*n* cu protonul H—1 de la capătul punţii metilenice, care, de această dată, nu mai este nulă.

În afara semnalelor discutate, în spectrul R.M.N. al monoaductului apar, de asemenea,

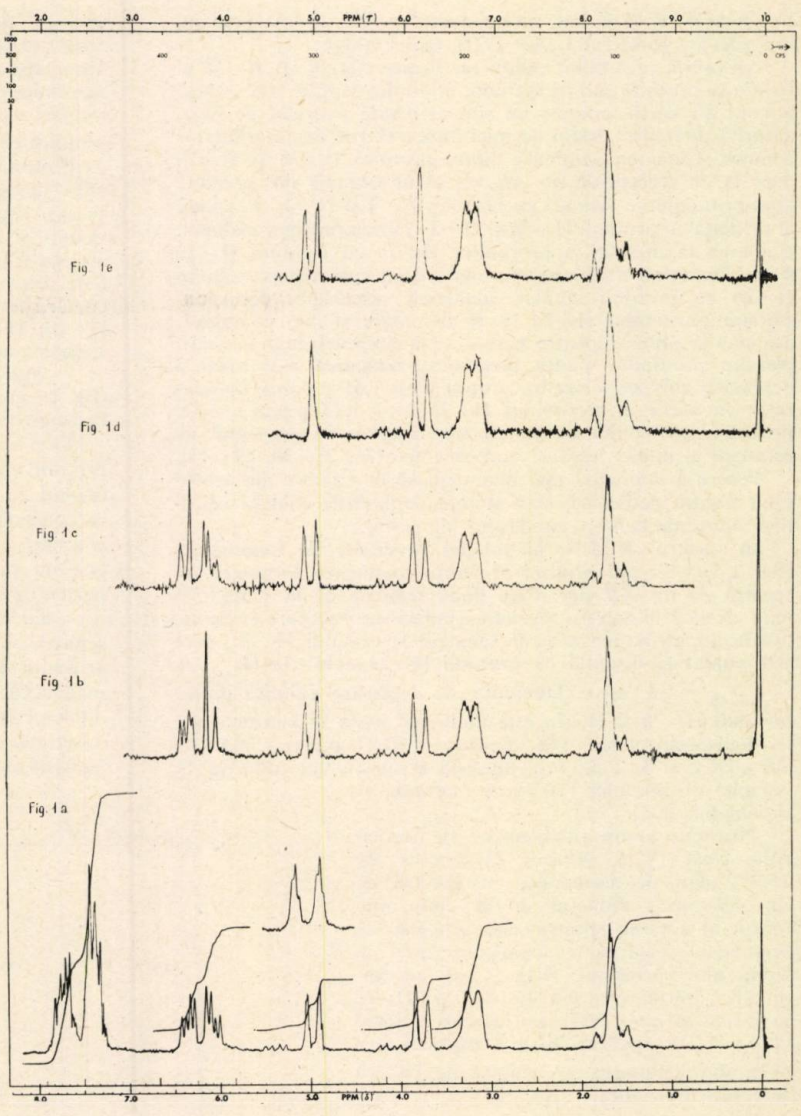
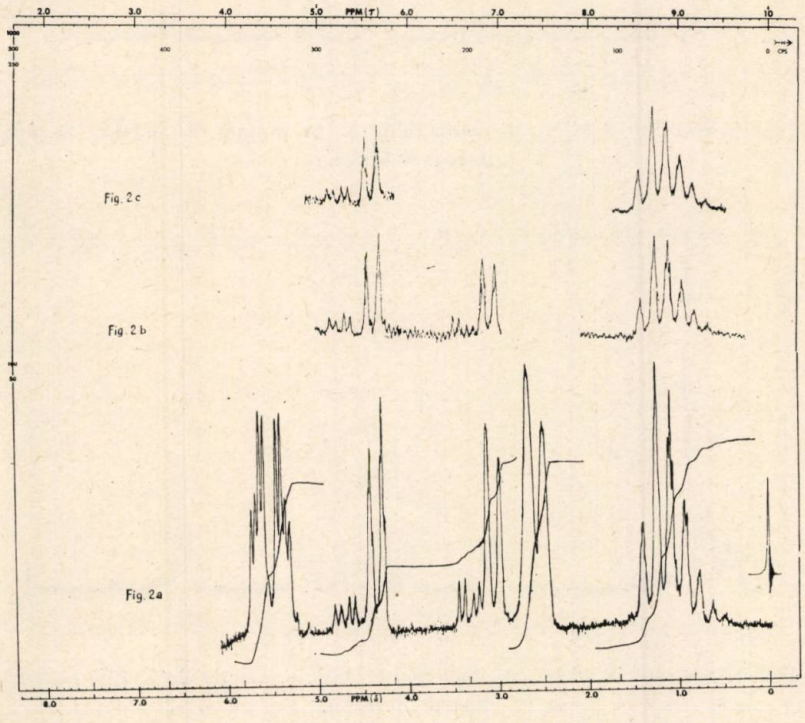


Fig. 1:

a — spectrul R.M.N. la 60 Mc./s. al monoaductului izoxazolinic (VI + VII) în soluţie de $CDCl_3$ (semnal intern: T.M.S.); *b* — spectrul protonului H-6 după decuplarea protonului H-1; *c* — spectrul protonului H-5 după decuplarea protonului H-4; d — spectrul protonului H-2*n* după decuplarea protonului H-3*n*; *e* — spectrul protonului H-3*n* după decuplarea protonului H-2*n*.



două cuartete de intensitate mică, centrate la 5,39 şi, respectiv, 4,12 p.p.m. Apariţia acestor cuartete poate fi atribuită protonilor H—2*x* şi H—3*x* ai izomerului *endo* (VII), conţinut în cantitate mică în monoaductul VI. Cuplajul vicinal între protonii H—2*x* şi H—3*x* duce la un spectru de tip *AB*, ale cărui semnale sînt scindate încă o dată în urma cuplărilor vicinale cu capetele de punte vecine H—1 şi respectiv H—4. Cuartetul de la cîmp mai scăzut se atribuie protonului H—2*x*, dezecranat de atomul de oxigen al ciclului izoxazolinic, iar cuartetul de la cîmp mai înalt se atribuie protonului H—3*x*. Din analiza de ordinul întîi a spectrului protonilor H—2*x* şi H—3*x* se obţine o valoare de 9,2 cps pentru cuplajul lor vicinal, corespunzînd unei configuraţii *cis* a acestora. Configuraţia *exo* a protonilor H—2*x* şi H—3*x* este dovedită de valorile constantelor de cuplare vicinală cu capetele punţii $J_{1,2x} = 4{,}0$ cps şi $J_{4,3x} = 3{,}9$cps. Prin urmare, cele două cuartete de intensitate mică observate

Fig. 2:

a — spectrul R.M.N. (solvent C_6H_6) al monoaductului îmbogăţit în izomer *endo* (VII) prin cromatografiere pe alumină; *b* — decuplarea protonului H—7a; *c* — decuplarea protonului H-2*n*.

în spectrul R.M.N. al monoaductului (fig 1, *a*) aparţin, într-adevăr, izomerului *endo* (VII), (circa 10%).

Absorbţia protonilor punţii metilenice (fig. 1, *a*) H—7*b* şi H—7*a* se prezintă sub forma unui multiplet centrat la $\delta = 1{,}67$ p.p.m., ale cărui semnale nu sînt rezolvate suficient de bine, datorită diferenţei destul de mici între valorile deplasărilor lor chimice. Cuplarea geminală dintre protonii H—7*b* şi H—7*a* duce la un spectru de tip *AB*, ale cărui semnale sînt scindate apoi prin cuplare vicinală cu protonii H—1 şi H—4, şi cuplare la distanţă cu protonii H—2*n* şi H—3*n* sau cu protonii olefinici. Cuplarea la distanţă a protonilor H—7*a* cu protonii H—2*n* şi H—3*n*, avînd o valoare mai mare decît cuplarea protonului H—7*b* cu protonii vinilici, scindarea semnalelor corespunzătoare protonului H—7*a* va fi mai mare şi mai complexă, aşa cum se observă pentru partea de la cîmp mai înalt a multipletului protonilor punţii metilenice. Valoarea mai mică a deplasării chimice a acestui proton ($\delta = 1{,}61$ p.p.m.), comparativ cu aceea a protonului H—7*b* ($\delta = 1{,}73$ p.p.m.), este, probabil, consecinţa dispunerii sale spaţiale în domeniul de ecranare al dublei legături norbornenice [24, 28—30, 42—44].

Pentru a diferenţia mai bine deplasările chimice ale protonilor punţii metilenice, s-au studiat deplasările chimice selective induse de benzen, ca solvent [45 şi 46].

În spectrul R.M.N. al soluţiei benzenice de monoaduct (fig. 2, *a*), cei doi protoni ai punţii metilenice formează un spectru de tip *AB* clar. Cele două semnale de la cîmp mai înalt ale acestui spectru prezintă scindări suplimentare evidente, justificînd atribuirea acestor semnale protonului H—7*a*, care este cuplat la distanţă cu protonii H—2*n* şi H—3*n* ($J_{7a,2n} = J_{7a,3n} = 1{,}8$ cps). Diferenţa de deplasare chimică dintre protonii H—7*b* şi H—7*a* este mult mai mare în benzen decît în deuterocloroform ($\Delta\delta$ benzen $= 0{,}27$ p.p.m. faţă de $\Delta\delta\ CDCl_3 = 0{,}12$ p.p.m.), datorită ecranării lor diferite în complexul molecular 1:1 dintre benzen şi monoaduct [25].

Protonii punţii metilenice ai izomerului *endo* (VII), prezent în procent de 15,8%, dau, de asemenea, un spectru de tip *AB*, însă, dubletul de la cîmp mai scăzut al acestui spectru este acoperit de semnalele protonilor corespunzători ai izomerului principal (VI). Cuplarea geminală dintre protonii H—7*b* şi H—7*a* în izomerul *endo* (VII) are aceeaşi valoare ($J_{7a,7b} = 9{,}5$ cps) ca şi în izomerul *exo* (VI), dar ecranarea lor indusă de benzen este mai puternică.

SPECTRELE R.M.N. ALE DIADUCŢILOR

— *Spectrul R. M. N. al fracţiunii A*, cu p.t. = 230 — 231°C (fig. 3), în domeniul = 7,25—7,85 p. p. m., prezintă un multiplet de 10 protoni fenilici.

Prezenţa a două semnale distincte pentru protonii de la capetele punţii metilenice H—1 ($\delta = 3{,}09$ p.p.m.) şi H—4 ($\delta = 2{,}82$ p. p. m.) dovedeşte că acest diaduct posedă una dintre structurile X, XII sau XIV (schema 1), în care protonul H—1 este dezecranat mai puternic decît H—4, datorită cumulării efectelor inductive atrăgătoare de electroni ale celor doi atomi de oxigen din ciclurile izoxazolenice vecine.

Cele două dublete simetrice centrate la $\delta = 4{,}77$ p.p.m. şi, respectiv, $\delta = 3{,}83$ p.p.m., corespunzînd fiecare la cîte doi protoni, formează un spectru de tip *AB* clar. Dubletul de la cîmp mai scăzut se atribuie protonilor H—2 şi H—6, care sînt dezecranaţi puternic de atomii de oxigen ai ciclurilor izoxazolinice, iar dubletul de la cîmp mai înalt se atribuie protonilor H—3 şi H—5. Absenţa unor scindări suplimentare ale celor două dublete dovedeşte că aceşti protoni nu dau o cuplare observabilă cu protonii vecini H—1 şi, respectiv, H—4. Prin urmare, protonii H—2, H—3 şi H—5, H—6 au structura *endo*, justificînd atribuirea structurii *exo*, *exo*-sin (X) pentru fracţiunea *A*. Structura *exo*, *exo* a celor două cicluri izoxazolinice este dovedită şi de valoarea constantei de cuplare vicinală $J_{2,3} = J_{5,6} = 8{,}5$ cps, identică cu cea obţinută pentru protonii de acelaşi tip ai monoaductului VI.

Protonii punţii metilenice H—7*a* şi H—7*b* apar sub forma unui singlet la $\delta = 1{,}62$ p.p.m. Faptul că aceşti protoni au aceeaşi deplasare chimică dovedeşte că ei sînt magnetic echivalenţi şi constituie un indiciu suplimentar asupra simetriei moleculei în raport cu planul determinat de puntea metilenică. Este interesant că, deşi structura *X* oferă condiţii favorabile cuplării la distanţă între protonii punţii metilenice şi protonii H—2*n*, H—3*n*, H—5*n* şi H—6*n*, nu se observă o scindare suplimentară a semnalelor acestor protoni.

— *Spectrul R.M.N. al fracţiunii B*, cu p.t. = 223—225 (fig. 4), prezintă un multiplet în domeniul $\delta = 7{,}15$—$7{,}85$ p.p.m. caracteristic protonilor fenilici.

La $\delta = 5{,}17$ p.p.m. apare un multiplet corespunzător la doi protoni, care poate fi atribuit protonilor H—2 şi H—6, dezecranaţi puternic de atomii de oxigen adiacenţi. De asemenea, se constată prezenţa unui cuartet centrat la $\delta = 4{,}09$ p.p.m. şi a unui dublet centrat la $\delta = 3{,}49$ p.p.m., corespunzătoare la cîte un proton. Dubletul de la $\delta = 3{,}49$ p.p.m. reprezintă partea de la cîmp mai înalt a unui spectru de tip *AB* pe care protonul H—3 îl formează cu protonul vecin H—2, ale cărui semnale sînt cuprinse în multipletul de la cîmp scăzut. Această atribuire a fost verificată prin spectrul de dublă rezonanţă magnetică nucleară. Astfel, prin decuplarea protonului H—2, dubletul de la $\delta = 3{,}49$ p.p.m. se transformă într-un singlet, dovedind cuplarea reciprocă a celor doi protoni. Absenţa cuplării protonilor H—2 şi H—3 cu capetele de punte H—1 şi

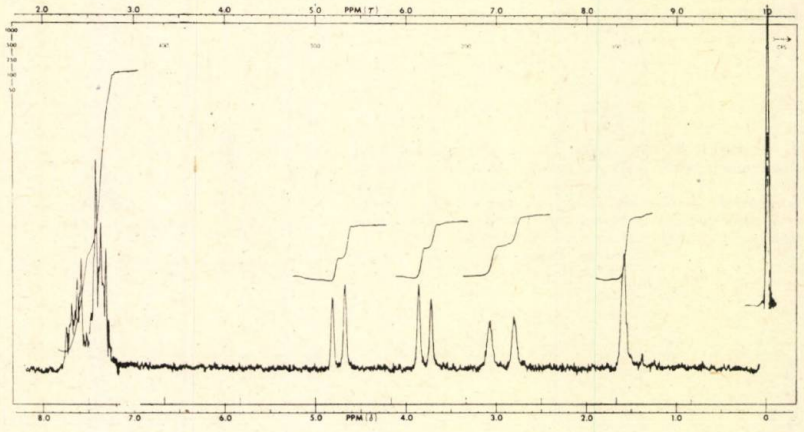


Fig. 3. Spectrul R.M.N. al diaductului X în soluţie de $CDCl_3$ (semnal intern: T.M.S.).

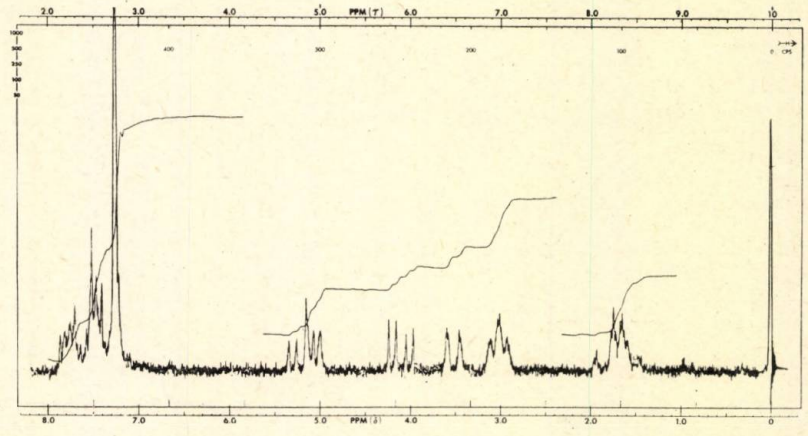


Fig. 4. Spectrul R.M.N. al diaductului XII în soluţie de $CDCl_3$ (semnal intern: T.M.S.).

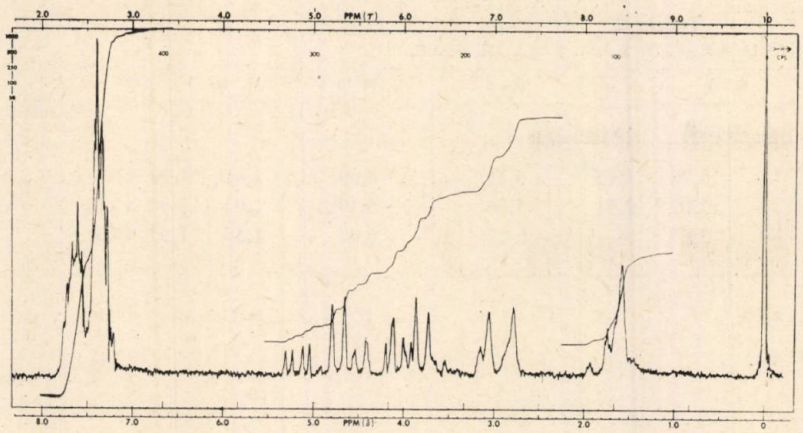


Fig. 5. Spectrul R.M.N. al amestecului de diaducți X și XI în soluție de $CDCl_3$ (semnal intern: T.M.S.).

H—4 este o dovadă evidentă asupra configurației *endo* a acestor protoni.

Cuartetul de la $\delta = 4{,}09$ p.p.m. reprezintă jumătatea de la cîmp mai înalt a părții *AB* a unui spectru de tip *ABXY*, ormat de protonii H—5 și H—6 cu protonii H—1 și H—4. Analiza acestei părți a spectrului duce la următoarele valori pentru constantele de cuplare vicinală; $J_{5x,6x} = 11{,}5$ cps: $J_{1,6x} = 4{,}5$ cps: $J_{4,5x} = 5{,}5$ cps, valori care dovedesc configurația *exo-cis* a protonilor H—5 și H—6. Datorită configurației *exo* a acestor protoni apare o cuplare vicinală cu H—1 și H—4, al cărei rezultat este scindarea în dublet a semnalelor corespunzătoare.

Forma de triplet ($\delta = 3{,}04$ p.p.m.) a rezonanței acestor protoni este consecința suprapunerii semnalelor interioare ale celor două dublete.

Atribuirea exactă a protonilor H—1 și H—4 a fost făcută cu ajutorul spectrelor de dublă rezonanță magnetică nucleară. Astfel, dacă se iradiază partea de la cîmp mai înalt a tripletului corespunzător acestora, se observă o transformare a cuartetului corespunzător protonului H—5*x* în dublet, ceea ce justifică atribuirea acestei părți protonului H—4 ($\delta = 2{,}97$ p.p.m.). În mod similar, partea de la cîmp mai scăzut a acestui triplet se atribuie protonului H—1 ($\delta = 3{,}08$ p.p.m.). Dezecranarea protonului H—1 în raport cu protonul H—4 ($\Delta\delta = 0{,}11$ p.p.m.) este consecința cumulării efectelor inductive ale celor doi atomi de oxigen ai ciclurilor izoxazolinice și dovedește structura *exo*, *endo* (XII) pentru acest compus (fracția *B*).

Spre deosebire de compusul *X*, în care protonii H—7*b* și H—7*a* sînt magnetic echivalenți, în compusul XII protonul H—7*a*, legat în sin față de ciclul *exo* — 2,3-izoxazolinic, este ecranat mai puternic decît protonul H—7*b* ($\Delta\delta = 0{,}22$ p.p.m.). Ca urmare, cuplajul geminal dintre aceștia devine vizibil și se obține un spectru de tip *AB*.

— *Spectrul R.M.N. al fracțiunii C*, cu p.t. = 188—189,5°C (fig. 5), corespunde unui amestec de diaducți izomeri. Comparînd acest spectru cu cel al izomerului *X*, se recunosc cu ușurință semnalele acestui izomer, caracteristice protonilor H—2*n* și H—6*n* ($\delta = 4{,}77$ p.p.m.), H—3*n* și H—5*n* ($\delta = 3{,}83$ p.p.m.), H—1 ($\delta = 3{,}09$ p.p.m.) și H—4 ($\delta = 2{,}82$ p.p.m.).

Cuartetul centrat la 5,17 p.p.m. corespunde protonului H—5*x* dezecranat datorită vecinității atomului de oxigen; acest proton este cuplat vicinal cu protonul H—6*x* și cu protonul H—4, ceea ce explică forma de cuartet a semnalului observat. Protonul H—2*n* apare sub forma unui dublet ($\delta = 4{,}47$ p.p.m.) datorită cuplării vicinale cu protonul H—3*n*. Semnalele corespunzătoare protonului H—6*x* și H—3*n* se suprapun parțial și sînt centrate la $\delta = 4{,}07$ p.p.m.

Faptul că protonii H—5*x* și H—6*x* sînt cuplați cu capetele de punte ($J_{4,5x} = J_{1,6x} = 5$ cps), iar protonii H — 2*n* și H—3*n* nu dau o astfel de cuplare ($J_{1,2n} = J_{4,3n} = 0$) dovedește că ciclul 2,3-izoxazolinic are configurație *exo*, iar ciclul 5,6-izoxazolinic are configurație *endo*. Orientarea relativă în *anti* (XI) a celor două cicluri este dovedită de egalitatea constantelor de cuplare ale protonilor H—5*x* și H—6*x* cu capetele de punte vecine, precum și de ecranarea puternică a protonului H—2*n* de către ciclul *endo*-5,6-izoxazolinic, comparativ cu protonii corespunzători din compusul *X*. Suprapunerea parțială sau totală a semnalelor protonilor H—1 și H—4 și a protonilor H—7*a* și H—7*b* comparativ cu protonii corespunzători din izomerul *X* nu permite obținerea valorilor exacte ale deplasărilor chimice și cuplărilor în care sînt implicați aceștia, astfel încît ei nu pot fi utilizați la dovedirea structurii. Încercările de a separa acest izomer în stare pură încă nu au reușit.

— Dintre fracțiunile de diaducți izolate, *fracțiunea D*, cu p.t. = 325°C (desc.), este insolubilă în solvenții organici uzuali și nu a permis obținerea spectrului R.M.N. în aceleași condiții cu celelalte. Acest diaduct este însă solubil în acid sulfuric 95%, fără a suferi vreo transformare chimică. Spectrul său (fig. 6), obținut în soluție de acid sulfuric 96%, folosind ca semnal intern ionul de tetrametilamoniu [47, 48], este mult mai simplu decît al celorlalți diaducți. Deși semnalele de rezonanță sînt lărgite datorită viscozității relativ mari a soluției, ele sînt suficient de clare pentru a permite atribuirea configurației acestui izomer.

Dubletele centrate la $\delta = 5{,}66$ p.p.m. și respectiv $\delta = 4{,}57$ p.p.m., corespunzînd fiecare la cîte doi protoni, formează un spectru de tip *AB*. Partea de la cîmp mai scăzut a acestui spectru se atribuie protonilor H—2 și H—5, dezecranați de atomii de oxigen adiacenți, iar partea de la cîmp mai înalt se atribuie protonilor H—3 și H—6. Absența cuplării cu protonii de la capetele punții metilenice dovedește configurația *endo* a acestor protoni.

Forma de singlet a semnalului protonilor H—1 și H—4 ($\delta = 3{,}49$ p.p.m.) dovedește că ei sînt magnetic echivalenți și justifică atribuirea structurii *exo*, *exo-anti* IX acestui compus. Configurația *exo*, *exo* a celor două cicluri izoxazolinice face ca protonii H—7*a* și H—7*b* să fie ecranați în mod egal, dînd naștere singletului observat în spectru la $\delta = 2{,}12$ p.p.m.

DEPLASĂRILE CHIMICE

Comparînd spectrele R.M.N. ale mono — și diaducților benzonitriloxidului la norbornadienă, se constată că valorile deplasărilor chimice ale protonilor H—2 și H—3, precum și cele ale protonilor H—5 și H—6 (în diaducți) sînt determinate de configurația *exo* sau *endo* a acestora și, pentru o configu-

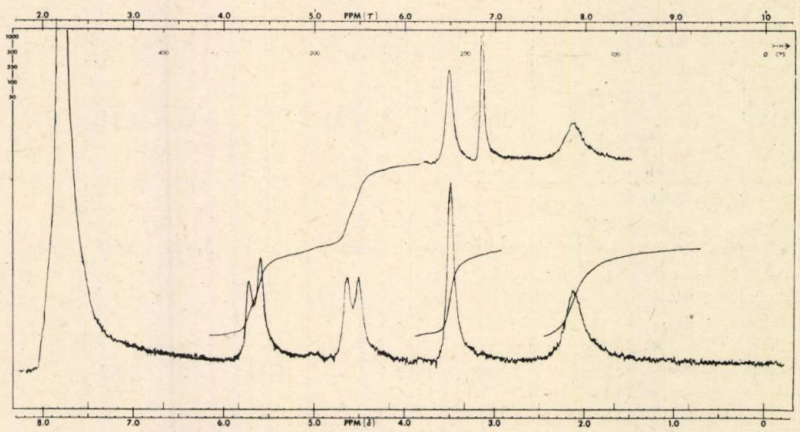
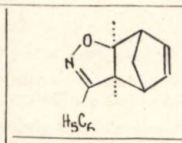
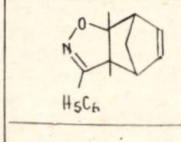
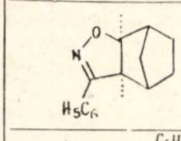
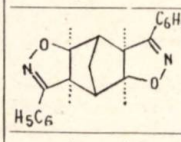
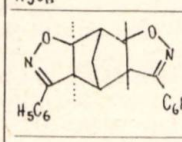
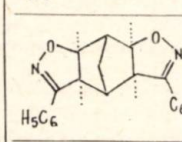
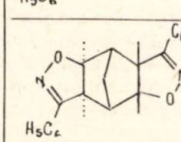
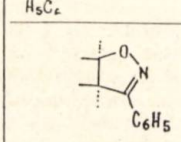
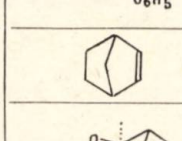
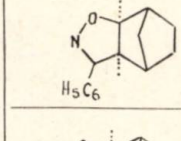
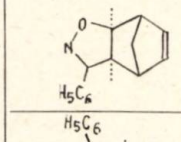
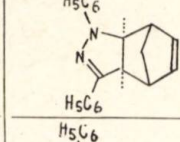
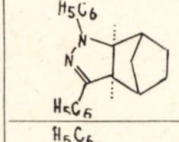
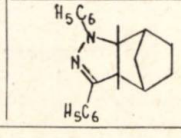


Fig. 6. Spectrul R.M.N. al diaductului IX în soluție de H_2SO_4 96% (semnal intern: $[(CH_3)N]^+$.

Tabela 2

DEPLASĂRI CHIMICE (δ) ÎN P.P.M. FAȚĂ DE T.M.S.

Compusul nr.	Formula	H—1	H—2		H—3		H—4	H—5		H—6		H—7		Solvent	ind. bibli.
			x	n	x	n		x	n	x	n	a	b		
VI		3,37 2,67 —	— — —	4,97 4,36 4,84	— — —	3,78 3,07 3,67	3,15 2,51 —	6,35 5,66 5,25		6,09 5,39 6,02		1,61 1,03 1,55	1,73 1,30 1,67	$CDCl_3$ C_6H_6 CCl_4	
VII		— —	5,39 4,71	—	4,12 3,33	—	—	—	—	—	—	—	—	$CDCl_3$ C_6H_6	
XX		—	—	4,56	—	3,45	—	—	—	—	—	—	—	$CDCl_3$	[50]
IX		3,49	—	5,68	—	4,57	3,49	—	5,66	—	4,57	2,12	2,12	H_2SO_4 96%	
XI		—	—	4,47	—	4,07	—	5,17	—	4,07	—	—	—	$CDCl_3$	
X		3,09	—	4,77	—	3,83	2,82	—	3,83	—	4,77	1,58	1,58	$CDCl_3$	
XII		3,08	—	5,06	—	3,49	2,97	4,09	—	5,17	—	1,59	1,81	$CDCl_3$	
XVII			4,26 (H-5)		3,14 (H-4)									$CDCl_3$	[50]
		2,19					2,19	—	—	—	—	1,12	1,34		[51]
XVIII		— —	— —	4,37 4,17	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	CCl_4 CCl_4	[18] [19]
XIX		—	—	4,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CCl_4	[19]
XXIV		3,62	—	4,32	—	3,71	3,24	—	—	—	—	—	—	CCl_4	[13]
XXV		2,76	—	4,01	—	3,43	2,60	—	—	—	—	—	—	CCl_4	[13]
XXVI		2,68	4,37	—	3,74	—	2,68	—	—	—	—	—	—	CCl_4	[13]

rație dată, sînt influențate puternic de structura restului moleculei.

Din datele prezentate, rezultă clar că protonii *exo* (H—2*x* și H—3*x*) au deplasări chimice mai mari decît protonii *endo*, fiind în concordanță cu fenomenul general observat la norborneni și norbornani [13, 23—30].

Compararea deplasărilor chimice ale protonilor H—2*x* și H—3*x* din monoaductul *endo* (VII) cu cele ale protonilor corespunzători din diaducții *exo*, *endo* (XI și XII) duce la concluzia că *exo*-cicloadiția unei molecule de benzonitriloxid la monoaductul VII nu modifică decît în foarte mică măsură valorile deplasărilor chimice ale acestor protoni. Prin urmare, substituenții de la atomii C—5 și C—6, practic, nu influențează rezonanța protonilor H—2*x* și H—3*x*, în schimb se constată o dependență puternică a deplasărilor chimice ale protonilor H—2*n* și H—3*n* față de configurația pe care o adoptă ciclul 5,6-izoxazolinic. Astfel, diferența de deplasare chimică ($\Delta = \delta_{exo} - \delta_{endo}$) între protonii H—2*x* și H—2*n* în cazul monoaducților VI și VII este de 0,42 p.p.m., față de 0,70 p.p.m. între protonii H—2*n* și H—5*x* în diaductul *exo*, *endo-anti* (IX), și numai 0,11 p.p.m. între H—2*n* și H—6*x* în diaductul *exo*, *endo-sin* (X).

Ca urmare a conjugării electronilor π ai nucleului aromatic cu cei ai dublei legături $\rangle C{=}N\langle$ radicalul fenil legat de ciclul izoxazolinic va adopta o conformație coplanară cu acest ciclu. În compușii care conțin un ciclu *endo*-5,6-izoxazolinic (VII*b* și VIII*b*), protonii H—2*n* și H—3*n* sînt situați într-un plan paralel cu planul acestui ciclu și cu radicalul fenil legat de el. Datorită anizotropiei diamagnetice a radicalului fenil [43] și a dublei legături $\rangle C{=}N\langle$ a ciclului izoxazolinic, va avea loc o ecranare la distanță a protonului H—2*n* în diaductul XI și a protonului H—3*n* în diaductul XII. Această ecranare suplimentară este de 0,30 p.p.m. pentru protonul H—2*n* și 0,34 p.p.m. pentru H—3*n*, față de protonii corespunzători în compusul X.

Atomul de oxigen din ciclul *endo*-5,6-izoxazolinic are o influență cu totul remarcabilă asupra protonilor *endo* H—2*n* (XII) și H—3*n* (XI), influență care se traduce printr-o dezecranare importantă a acestor protoni (0,29 p.p.m. și respectiv 0,34 p.p.m.) față de diaductul X.

Comparînd structurile X și XII, se observă cu ușurință că efectul inductiv al atomului de oxigen al ciclului 5,6-izoxazolinic ar trebui să se transmită, practic, în măsură egală pînă la protonul H—2*n*. Experimental se constată, totuși, o dezecranare (0,29 p.p.m.) accentuată a protonului H—2*n* în XII față de X. Pentru a explica această dezecranare este necesar să se considere anizotropia diamagnetică a legăturii C—O din ciclul izoxazolinic. Deși există unele evaluări cantitative asupra anizotropiei diamagnetice a legăturii C—O [43, 49], extinderea lor la legătura C—O din ciclul izoxazolinic nu poate fi justificată în absența unor măsurători adecvate. Rezultatele obținute în această lucrare dau, totuși, o imagine calitativă asupra ecranării la distanța produsă de legătura C—O a ciclului *endo*-5,6-izoxazolinic, în sensul că conurile de dezecranare sînt orientate perpendicular pe planul acestui ciclu, astfel încît să cuprindă protonul *endo* din partea opusă. Prin urmare, ciclul *endo*-5,6-izoxazolinic are o influență diferențiată asupra protonilor *endo* (H—2*n* și H—3*n*); protonul H—2*n*, situat de aceeași parte a moleculei cu atomul de oxigen, este dezecranat, iar protonul H—3*n*, situat de aceeași parte cu gruparea fenil, este ecranat. Datorită acestor efecte deplasările chimice ale protonilor H—2*n*, H—3*n*, H—5*x* și H—6*x* ai diaducților izomeri sînt bine diferențiate și semnalele care le corespund sînt delimitate net, astfel încît atribuirea configurației fiecărui izomer nu suferă de incertitudini și, mai mult, permite evaluarea raportului între izomeri atunci cînd ei sînt în amestec.

Față de protonii H—4 (δ = 3,14 p.p.m.) și H—5 (δ = 4,26 p.p.m.) în 3-*fenil*-Δ^2-izoxazolina XVII [50], în cazul *mono* și diaducților izoxazolinici studiați în lucrarea de față, se constată o dezecranare puternică a protonilor corespunzători (H—2 și H—3, respectiv H—5 și H—6); scheletul norbornenic sau norbornanic are, deci, o influență importantă asupra deplasărilor chimice, care este în funcție de configurația *exo* sau *endo* a ciclurilor izoxazolinice.

În monoaducții *exo*-2,3-izoxazolidinici XVIII și XIX ai norbornenului și norbornadienei studiate recent [18, 19], protonul H—2*n* adiacent cu atomul de oxigen apare la δ = 4,13 —4,37 p.p.m. față de δ = 4,77—5,06 p.p.m. în monoaducții izoxazolinici corespunzători (VI și VII). Această comparație sugerează că dubla legătură C = N mărește puterea atrăgătoare de electroni a atomului de oxigen izoxazolinic, care se reflectă într-o dezecranare suplimentară 0,64—0,69 p.p.m. a protonului H—2*n*. Analiza spectrelor R.M.N. ale compușilor izoxazolidinici menționați în lucrările [18 și 19] fiind încă incompletă datorită unor dificultăți întîmpinate la atribuirea semnalelor celorlalți protoni ai moleculei, nu este posibilă extinderea acestei comparații și la ceilalți protoni ai scheletului norbornanic.

Rezonanța protonilor de la capetele punții metilenice (H—1 și H—4) este influențată atît de natura substituenților de la atomii de carbon vecini, cît și de configurația spațială pe care o adoptă acești substituenți. La monoaductul VI se constată o dezecranare puternică a protonilor H—1 și H—4 față de norbornenul nesubstituit [51] (cu 1,09 p.p.m. și respectiv 0,97 p.p.m.); această dezecranare este mai mică în cazul diaducților X și XII (0,88 p.p.m., respectiv 0,89, pentru H—1, și 0,77, respectiv 0,6 p.p.m., pentru H—4). Dezecranarea mai puternică a protonului H—1 în monoaduct față de diaducții X și XII dovedește că dezecranarea produsă de dubla legătură norbornenică este mai puternică decît cea produsă de oxigenul izoxazolinic. În plus, se constată că rezonanța protonului H—1 este, practic, independentă de configurația atomilor de oxigen legați la C—2 și C—6, în timp ce rezonanța protonului H—4 este influențată apreciabil de configurația substituenților legați de atomii de carbon vecini.

Spre deosebire de norbornen, în care protonii olefinici sînt magnetic-echivalenți, în monoaductul VI, ca și în alți derivați 5-norbornenici-2-substituiți [24, 28, 30 și 52] sau 2,3-disubstituiți [15, 16 și 18], acești protoni devin magnetic-neechivalenți, diferența de deplasare chimică dintre ei fiind de 0,26 p.p.m. Faptul că rezonanța protonului H—6, mai apropiat de atomul de oxigen al ciclului 2,3-izoxazolinic, apare la cîmp mai înalt decît rezonanța protonului H—5, poate fi atribuit unei deplasări a electronilor π ai dublei legături spre atomul C—6 datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al atomului de oxigen.

Deoarece nu s-a reușit încă izolarea în stare pură a monoaductului *endo* (VII), pentru a obține valorile exacte ale deplasărilor chimice ale protonilor săi olefinici, nu se poate evalua exact influența ciclului *endo* -2,3-izoxazolinic asupra protonilor olefinici H—5 și H—6. Din spectrul amestecului celor doi izomeri (fig. 1, *a* și fig. 2, *a*), în care semnalele protonilor lor olefinici se suprapun, se poate deduce, totuși — pe baza curbei de integrare — că rezonanța protonilor H—5 și H—6 ai izomerului *endo* (VII) este cuprinsă în jumătatea de la cîmp mai înalt a spectrului protonilor corespunzători ai izomerului *exo* (VI). Această observație permite să se aprecieze că H—5 și H—6 sînt ecranați mai puternic în monoaductul *endo* decît în cel *exo*, fiind în concordanță cu rezultatele obținute din spectrele R.M.N. ale altor derivați norbornenici [24 și 52]. Devine astfel posibil calculul raportului celor doi izomeri în amestec prin studiul rezonanței protonilor olefinici conform unei metode aplicate recent în alte cazuri [52].

Din datele prezentate în tabela 2 se constată că deplasările chimice ale protonilor, punții metilenice H—7*a*, H—7*b* în compușii studiați, sînt influențate apreciabil de configurația ciclurilor 2,3- si 5,6-izoxazolinice. În spectrul monoaductului VI, protonul H—7*b* (*anti* față de dubla legătură olefinică) are deplasarea chimică destul de apropiată (δ = 1,73 p.p.m.) de cea a protonului H—7*a* (δ = 1,61 p.p.m.), care este ecranat de dubla legătură [44]. Prin urmare, ciclul *exo*-2,3-izoxazolinic aduce o ecranare a protonului punții metilenice H—7*b* (situat de aceeași parte cu el), a cărei valoare este destul de apropiată de cea produsă de dubla legătură asupra protonului H—7*a*. În toți aductii izoxazolinici, protonul punții metilenice situat de partea ciclului *exo*-izoxazolinic are practic aceeași valoare a deplasării chimice (δ = 1,58—1,61 p.p.m.), indiferent de configurația restului moleculei. Ciclul *endo*-izoxazolinic aduce o dezecranare puternică a protonului situat în *sin* față de el, dar nu exercită, practic, nici o influență asupra protonului punții metilenice situat în *anti* față de el.

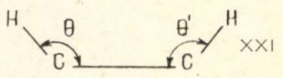
CONSTANTELE DE CUPLARE

Atît în monoaductul VI, cît și în diaducții X, XII, XI, constanta de cuplare vicinală între protonii H—2*n* și H—3*n* are aceeași mărime (8,5 cps); ea este foarte apropiată de valoarea găsită pentru monoizoxazolina XX [50]. Constanta de cuplare dintre protonii H—2*x* și H—3*x* are valori mai mari, și anume

9,2 cps pentru monoaductul VI şi 11,5 în diaducţii XI şi XII. Această comportare ($J_{exo,\ exo} > J_{endo,\ endo}$) a fost remarcată, de altfel, în marea majoritate a cercetărilor efectuate asupra spectrelor R.M.N. ale compuşilor cu structură norbornenică sau norbornanică, însă nu a primit încă o interpretare teoretică satisfăcătoare.

Valorile constantelor de cuplare vicinală sînt dependente de unghiul diedru (Φ) dintre cei doi protoni, de electronegativitatea substituenţilor, de unghiurile formate de legăturile C—C—H, cît şi de lungimea legăturii C—C [53 şi 54]. Unghiul diedru între protonii H—2 şi H—3 în cazul compuşilor studiaţi este acelaşi (0°) atît în configuraţia *exo*, cît şi în cea *endo* [27]; modificarea unghiului diedru printr-o distorsiune a scheletului norbornanic pentru a da diferenţe atît de mari (2—3 cps) între constantele de cuplare $J_{exo,\ exo}$ şi $J_{endo,\ endo}$ este foarte puţin probabilă [28 şi 29]. De asemenea, lungimea legăturii $C_2 — C_3$ şi electronegativitatea substituenţilor legaţi de aceşti atomi este aceeaşi în ambele configuraţii.

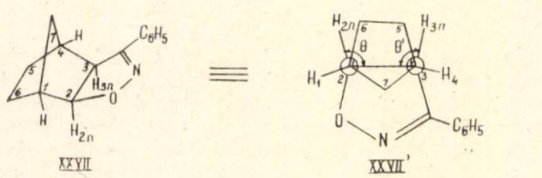
Unghiurile θ şi θ' formate de legătura carbon-carbon şi legăturile carbon-hidrogen în structurile de tipul XXI au o influenţă deosebit de puternică asupra constantei de cuplare vicinale [53 şi 55].



XXI

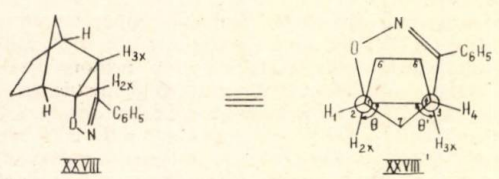
Calculele au arătat că, pe măsură ce unghiurile θ şi θ' cresc, constanta de cuplare vicinală $J_{H,\ H'}$ scade pentru marea majoritate a unghiurilor diedre [54].

Urmărind datele prezentate în tabela 3, se observă: constanta de cuplare $J_{exo,\ exo}$ în diaducţii XI şi XII are aceeaşi valoare (11,5 cps) cu constanta de cuplare J_{cis} din 3-fenil-Δ^2-izoxazolina XVII [50] şi alte izoxazoline [56], în timp ce $J_{endo,\ endo}$ are valoare sensibil mai mică (8,5 cps). La aceeaşi concluzie duce şi compararea valorilor J_{cis} în 1,3-difenil-Δ^2-pirazolinele XXII şi XXIII cu valorile $J_{2n,\ 3n}$, şi $J_{2x,\ 3x}$ în compuşii XXIV—XXVI. Faptul că constantele de cuplare $J_{2x,\ 3x}$ au practic, aceeaşi valoare cu constantele J_{cis} din heterociclii corespunzători dovedeşte că orientarea relativă a celor doi protoni H—2*x* şi H—3*x* faţă de ciclul izoxazolinic nesubstituit este similară. În schimb, protonii H—2*n* şi H—3*n* în VI, X, XI şi XII, deşi au tot orientare *cis* faţă de ciclul izoxazolinic, sînt influenţaţi destul de puternic de scheletul norbornanic. Pentru a stabili natura acestei influenţe, se vor reprezenta structurile cicloaducţilor *exo* şi *endo* izoxazolinici XXVII şi XXVIII prin formule de proiecţie de tip Newman (XXVII şi XXVIII), luînd ca referinţă legăturile $C_1 — C_2$ şi $C_3 — C_4$:



XXVII ≡ XXVII'

Schema 4



XXVIII ≡ XXVIII'

Schema 3

Deosebirile între cele două structuri XVII' şi XXVIII' sînt evidente şi semnificative. În structura XXVIII', protonii H—2*x* şi H—3*x* se găsesc în conformaţie intercalată, stabilă din punct de vedere energetic, astfel încît unghiurile θ şi θ' vor avea, practic, aceeaşi valoare cu cele din ciclul izoxazolinic nesubstituit (XVII). Ca urmare, constanta de cuplare vicinală $J_{2x,3x}$ va avea aceeaşi valoare cu constanta de cuplare J_{cis} în XVII, ceea ce concordă foarte bine cu valorile experimentale. În structura XXVII', protonii H—2*n* şi H—3*n* se găsesc într-o conformaţie

Tabela 3

CONSTANTE DE CUPLARE VICINALĂ ÎN CPS

Compusul	$J_{exo,\ exo}$ $^2x,\ ^3x$ ($^5x,\ ^6x$)	$J_{endo,\ endo}$ $^2n,\ ^3n$ ($^5n,\ ^6n$)	1, ^2x 1, ^6x	4, ^3x 4, ^5x	Ind. bibl.
VI	5,8	8,5	3,2	2,9	—
VII	9,2	—	4,0	3,9	—
XX	—	8,2	—	—	[50]
X	—	8,5	—	—	—
XII	11,5	8,5	4,5	5,5	—
IX	—	7,6	—	—	—
XI	11,5	8,5	5	5	—
XVII	J_{cis} 11,5	—	—	—	[50]
XVIII	—	6,5 6,1	—	—	[19] [18]
XIX	—	6,5	—	—	[19]
XXIV	—	9,4	—	—	[13]
XXV	—	9,7	—	—	[13]
XXVI	12,8	—	4,0	4,8	[13]
XXIII	J_{cis} 12,0 J_{cis}	—	—	—	[50]
XXII	12,1—12,5	—	—	—	[61]

aproape eclipsată de legăturile $C_1 — C_6$ şi, respectiv, $C_4 — C_5$. Datorită repulsiilor sterice puternice care apar în astfel de conformaţii, protonii H—2*n* şi H—3*n* vor tinde să se depărteze spre exterior, adoptînd anumite conformaţii de echilibru mai sărace în energie şi, deci, mai stabile. Din această cauză unghiurile θ şi θ' cresc, micşorîndu-se în mod corespunzător constanta de cuplare vicinală $J_{2n,3n}$.

Diferenţa între constantele de cuplare $J_{exo,exo}$ şi $J_{endo,endo}$ este aceeaşi (circa 3 cps) în compuşii izoxazolinici IX, XI, X şi XII, precum şi în compuşii pirazolinici XXII—XXVI (3, 1 cps), sugerînd deformări similare unghiurilor θ şi θ' pentru protonii H—2*n* şi H—3*n*. Această interpretare poate fi extinsă la toate sistemele norbornanice şi norbornenice şi concordă în mod satisfăcător cu datele experimentale.

Din datele prezentate în tabela 3 reiese că cuplările vicinale $J_{endo,endo}$ nu suferă variaţii semnificative la trecerea de la sistemele norbornanice la cele norbornenice, în timp ce cuplările $J_{exo,exo}$ scad cu circa 2 cps, aşa cum s-a observat şi în alte cazuri [30].

Se poate aprecia, de asemenea, că cuplarea *exo*, *exo* nu este anormală în compuşii norbornanici [30 şi 57], ci în cei norbornenici. Probabil că în compuşii norbornenici are loc o acoperire parţială a lobilor mici ai orbitalilor C—H—2*x* şi C—H—3*x* cu orbitalul π al dublei legături $C_5—C_6$, producînd o scădere a constantei de cuplare vicinal $J_{2x,3x}$ [30].

Cuplările vicinale ale protonilor H—2*x* şi H—3*x* cu protonii capetelor de punte H—1 şi H—4 sînt de ordinul 4—5,5 cps. Diferenţa de circa 1 cps între constantele de cuplare $J_{1,2x}$ şi $J_{4,3x}$ constantă la compuşii XII şi XXVI, este consecinţa efectului atrăgător de electroni al atomilor de oxigen, respectiv azot, legaţi de atomii de carbon vecini cu capătul de punte H—1 [55]. În compusul XI *(exo, endo-anti)*, fiecare dintre capetele de punte are legat la unul dintre atomii de carbon vecini cîte un atom de oxigen şi cele două constante de cuplare devin egale ($J_{1,2x} = J_{4,3x} = 5$ cps).

Transformarea formei de triplet a fiecăruia dintre cele două semnale ale protonului H—2*n* în compusul VI, după deculplarea protonului H—7*a* (fig. 2, *b*, *c*) se explică printr-o cuplare virtuală [58].

Cuplarea la distanţă a protonilor *endo* cu protonul *anti* al punţii metilenice este maximă dacă cele patru legături care-i separă adoptă o orientare în zig-zag, coplanară [59 şi 60]. Această cuplare apare clar în spectrul monoaductului VI şi are o valoare de circa 1,8 cps, faţă de 1,2—2,0 cps la benzonorborneni [29] şi 2,1—3,1 cps la norborneni [29 şi 30].

Celelalte cuplări ale protonilor H—1, H—4, H—7*a* şi H—7*b* sînt mult mai complexe şi este greu de evaluat valoarea lor exactă. De altfel, importanţa lor pentru determinările structurale este destul de redusă în raport cu cuplările discutate anterior.

CONCLUZII

1. Prin condensarea benzonitriloxidului cu un exces mare de norbornadienă se obţine aductul 1:1, format din doi izomeri (VI şi VII) care diferă între ei prin configuraţia *exo* sau *endo* a ciclului izoxazolinic. Conţinutul procentual al izomerilor VI (88—90%) şi VII (10—12%), determinat din spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al monoaductului, dovedeşte că cicloadiţia are loc în mod preferenţial în *exo*.

2. Condensarea norbornadienei cu un exces mare de benzonitriloxid duce la un diaduct constituit din patru izomeri (IX, X, XI şi XII), a căror structură a fost dovedită cu ajutorul spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară. Se obţin preferenţial izomerii *exo*, *exo* (IX şi X).

3. Deplasările chimice ale protonilor *exo* (H—5*x* şi H—6*x*) sînt mai mari decît ale protonilor *endo* (H—2*n* şi H—3*n*).

4. Ciclul *endo*-izoxazolinic în diaducţii *exo*, *endo* (XI şi XII) are o influenţă diferenţiată asupra protonilor *endo* (H—2*n* şi H—3*n*). Protonul *endo* situat de aceeaşi parte cu atomul de oxigen al ciclului *endo*-izoxazolinic este *dezecranat* cu 0,29 p.p.m. faţă de protonul corespunzător din diaductul *exo*, *exo-sin* (X). Protonul *endo* situat de aceeaşi parte cu dubla legătură $\rangle C{=}N\langle$ a ciclului *endo*-izoxazolinic este ecranat cu 0,30 p.p.m. (în XII) şi, respectiv 0,34 p.p.m. (în XI).

5. Valorile mai mici ale constantelor de cuplare vicinală $J_{endo\ endo}$ faţă de $J_{exo,\ exo}$ s-au interpretat prin creşterea unghiurilor θ şi θ' dintre legăturile C—C—H în cazul protonilor endo, datorită conformaţiei lor pseudoeclipsate de tipul XXVII'.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Benzonitriloxidul (II) necesar în reacţiile de cicloadiţie 1,3-dipolară s-a obţinut prin dehidroclorurarea cu trietilamină a clorurii benzohidroxamice (I, R = C_6H_5). Pentru a evita dimerizarea benzonitriloxidului rezultat din reacţie, s-a lucrat la temperaturi scăzute (sub 0°C) şi diluţie înaintată în eter anhidru, sau benzonitriloxidul a fost obţinut *în situ* [11].

1. Sinteza monoaductului

La o soluţie de 29,5 g (0,19 moli) clorură benzohidroxamică în 600 ml de eter anhidru se adaugă treptat o soluţie de 27,67 ml (0,2 moli) de trietilamină în 30 ml de eter anhidru, menţinînd amestecul de reacţie sub 0°C şi agitînd continuu. După terminarea reacţiei se filtrează clorhidratul de trietilamină format, iar soluţia eterică de benzonitriloxid se trece într-un balon prevăzut cu agitator mecanic şi refrigerent ascendent, după care i se adaugă o soluţie de 61,3 ml (0,6 moli) de norbornadienă în 50 ml de eter anhidru.

Are loc o reacţie exotermă. Amestecul de reacţie se refluxează încă o oră şi se răceşte la temperatura camerei. Prin filtrare se izolează 2,5 g de amestec de diaducţi formaţi ca produşi secundari ai reacţiei. După îndepărtarea eterului se obţine un reziduu uleios, care cristalizează prin răcire şi adăugarea cîtorva picături de metanol. Rezultă 24 g (Rd. = 60%) produs brut, care se recristalizează din amestec metanol-apă (4:1) şi are p.t. = 64—65,5°C (p.t. = 64—65,5°C; [7]).

Analiză ($C_{14}H_{13}ON$) — VI:

N% găsit	7,06
N% calculat	6,84

Spectrul R.M.N. al acestui produs indică prezenţa unui amestec de monoaduct *exo* (VI) şi *endo* (VII), conţinînd 12,2% izomer *endo*.

2. Cromatografierea amestecului de monoaducţi VI şi VII

O soluţie de 2 g din amestecul de monoaducţi obţinut în 10 ml de benzen se trece printr-o coloană de Al_2O_3 neutră, apoi se face eluţia succesiv cu 500 ml de benzen, 500 ml de eter etilic şi 500 ml de metanol, culegînd fracţiuni de cîte 100 ml.

Din prima fracţiune se obţin 1,15 g de produs solid, care după recristalizare din eter de petrol duce la cristale cu p.t. = 62—64°C.

Spectrul R.M.N. al acestei fracţiuni (fig. 2 *a*) indică o creştere a conţinutului în izomer *endo* pînă la 15,8%.

Din celelalte fracţiuni benzenice se izolează 0,78 g de monoaduct *exo* (VI) pur (fig. 7) cu p.t. = 63,5—64,5°C.

3. Sinteza diaducţilor

a) Condensarea norbornadienei cu benzonitriloxidul obţinut *in situ*.

La o soluţie de 37,5 g (0,24 moli) de clorură benzohidroxamică şi 11,75 ml (0,115 moli) norbornadienă în 650 ml de eter anhidru, răcită sub 0°C, se adaugă treptat şi sub agitare energică o soluţie de 35,5 ml (0,26 moli) de trietilamină în 60 ml de eter anhidru. După terminarea adăugării, amestecul de reacţie se refluxează timp de o oră, se răceşte la temperatura camerei şi se filtrează precipitatul obţinut. Acesta se spală pe filtru cu apă, pentru îndepărtarea clorhidratului de trietilamină. Precipitatul insolubil în apă rămas se usucă, se refluxează cu 500 ml de benzen şi se filtrează fierbinte. Se izolează astfel 13 g dintr-un produs solid (fracţiunea D — tabela 1), cu p.t. = 319°C (desc.), insolubil în benzen la fierbere.

Prin îndepărtarea benzenului din filtrat rezultă 6 g de produs solid, cu p.t. = 202—205°C.

Prin concentrarea soluţiei eterice de la prima filtrare rămîne un ulei care prin răcire şi adăugarea cîtorva picături de metanol duce la 8 g de monoaduct, cu p.t. = 64—65,5°C.

b) Condensarea norbornadienei cu benzonitriloxidul.

Soluţia eterică de benzonitriloxid (300 ml), obţinută după metoda descrisă la obţinerea monoaducţilor din 23,3 g (0,15 moli) de clorură benzohiroxamică şi 22,12 ml (0,16 moli) de trietilamină, se introduce într-un balon prevăzut cu agitator mecanic şi refrigerent ascendent, şi se răceşte la 0°C. Apoi se adaugă într-o singură porţiune o soluţie de 5,1 ml (0,05 moli) de norbornadienă în 75 ml de eter etilic. După cîteva minute de agitare, în balonul de reacţie apare un precipitat, a cărui cantitate creşte pe măsură

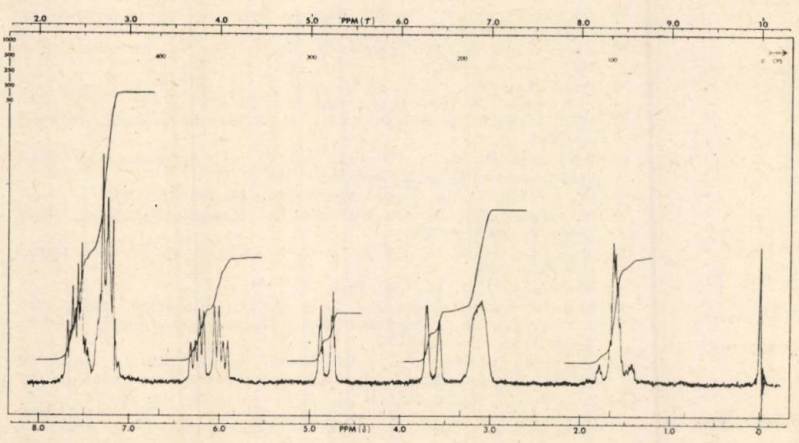


Fig. 7. Spectrul R.M.N. al monoaductului VI în soluţie de CCl_4 (semnal intern: T.M.S.).

ce reacţia avansează. Se refluxează o oră, se răceşte la temperatura camerei şi se filtrează la trompă.

Precipitatul obţinut (13 g) se prelucrează cu benzen, aşa cum a fost descris anterior, şi rezultă 8,5 g de produs solid (D), cu p.t. = 319°C (desc.), şi 4,5 g de produs solid, cu p.t. = 201—205°C.

Prin concentrare lentă în atmosferă a filtratului eteric, se separă cristale albe aciculare de diaduct (0,2 g), cu p.t. = 195°C, care prin recristalizare din alcool izoamilic au p.t. = 223—225°C (fracţiunea B — tabela 1).

Analiză ($C_{21}H_{18}O_2N_2$):

N% găsit	8,99
N% calculat	8,48

Spectrul R.M.N. (fig. 4) corespunde diaductului *exo, endo-sin* (XII).

c) Separarea diaducţilor izomeri

— Compusul solid (*D*) este insolubil în solvenţii organici uzuali. Prin recristalizare din anhidridă acetică sau nitrobenzen se obţin cristale albe de diaduct, cu p.t. = 325—327°C (desc.), identice cu cele obţinute anterior [7].

Analiză ($C_{21}H_{18}O_2N_2$);

N% găsit	8,07
N% calculat	8,48

Spectrul R.M.N. (fig. 6) corespunde diaductului *exo, exo-anti* (IX).

— Produsul solid, solubil în benzen la fierbere, cu p.t. = = 201—205°C, este format dintr-un amestec de diaducţi izomeri. Prin cristalizare fracţionată din alcool izoamilic, pornind de la 4,5 g, se obţin:

1. Prin răcirea soluţiei izoamilice pînă la 30°C apar 2,6 g de cristale albe, cu p.t. = 218—220°C; după o recristalizare din benzen, p.t. = 230—231°C (fracţiunea A — tabela 1).

Analiză ($C_{21}H_{18}O_2N_2$):

N% găsit	8,48
N% calculat	8,28.

Spectrul R.M.N. (fig. 3) corespunde diaductului *exo, exo-sin* (X).

2. Prin răcirea filtratului izoamilic cu gheaţă rezultă 1,8 g de cristale albe, cu p.t. = 186—190°C; după o recristalizare din alcool izoamilic, p.t. = 188—189,5°C (fracţiunea C — tabela 1).

Spectrul R.M.N. (fig. 5) corespunde unui amestec de diaducţi *exo, exo-sin* (X) (65,7%) şi *exo, endo-anti* (XI) (34,3%).

Prin încercări repetate de cristalizare fracţionată din acelaşi solvent nu s-a reuşit izolarea izomerului *exo, endo-anti* (XI) în stare pură, el fiind însoţit întotdeauna de izomerul *exo, exo-sin* (X).

Nici încercările de cristalizare fracţionată din benzen sau xilen nu au permis o separare mai bună a izomerilor. Astfel, se izolează, de asemenea, o fracţiune principală de izomer *exo, exo-sin* (X) — mai greu solubilă — cu p.t. = 230—231°C, şi o a doua fracţiune, cu p.t. = 170—172°C. Recristalizarea repetată din acelaşi solvent nu a modificat prea mult punctul de topire al acestei fracţiuni (după două recristalizări, p.t. = 172—173,5°C).

Spectrul R.M.N. al acesteia corespunde unui amestec de diaducţi izomeri X (53,6%), XII (21,4%) şi XI (25%).

Bibliografie

1. Quilico, A., Stagno d'Alcontres, G. şi Grünanger, P. În: Gazz. Chim., Ital., **80**, 1950, p. 479.
2. Quilico, A. şi Grünanger, P. În: Gazz. Chim., Ital., **82**, 1952, p. 149.
3. Quilico, A., Grünanger, P. şi Mazzini, R. În: Gazz. Chim., Ital., **82**, 1952, p. 349.
4. Stagno d'Alcontres, G. În: Gazz. Chim., Ital., **82**, 1952, p. 627.
5. Bărbulescu, N., Grünanger, P., Langella, M. R. şi Quilico, A. În: Tetrahedron Letters, **89**, 1961.
6. Bărbulescu, N. şi Grünanger, P. În: Gazz. Chim., Ital., **92**, 1962, p. 138.
7. Bărbulescu, N. şi Lazăr, R. În: Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 1 141.
8. Huisgen, R., Mack, W., Anneser, E. şi Herbig, K. În: Angew. Chem.
9. Huisgen, R. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 604.
10. Huisgen, R. În: Angew, Chem., **75**, 1963, p. 742.
11. Huisgen, R. Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research. IV. În: Molecular Structure and Organic Reactions, nr. 7—9, 1960, p. 61.
12. Huisgen, R., Möbius, L., Müller, G., Stangl, H., Szeimies, G. şi Vernon, I. M. În: Chem. Ber., **98**, 1965, p. 3 992.
13. Huisgen, R., Knupfer, H., Sustmann, R., Wallbillich, G. şi Weberndörfer, V. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 1 580.
14. Huisgen, R., Seidl, R., Wallbillich, G. şi Knupfer, H. În: Tetrahedron, **17**, 1962, p. 3.
15. Weiss, R. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 685.
16. Tufariello, J. J., Mich, Th., F. şi Müller, P. S. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 2 295.
17. Huisgen, P., Scheer, W., Szeimies, G. şi Huber, H. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 397.
18. Fraser, R. R. şi Lin, Y. S. În: Canad. J. Chem., **46**, 1968, p. 801.
19. Huisgen, R., Grashey, R., Hauck, H. şi Seidl În: Chem. Ber., **101**, 1968, p. 2 043.
20. Wilcox Jr., C. F. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 414.
21. Ferguson, G., Fritchie, C. J., Robertson, J. M. şi Sim, G. A. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 1 976.
22. Brueckner, D. A., Hamor, T. A., Robertson, J. M. şi Sim, G. A. În: J. Chem. Soc. 1962, p. 799.
23. Williamson, K. L. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 516.
24. Noland, W. E., Langager, B. A., Manthey, J. W., Zacchey, A. G., Petrak, D. L. şi Eian, G. L. În: Canad. J. Chem., **45**, 1967, p. 2 969.
25. Laszlo, P. şi Schleyer, P. R. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1 171.
26. Mohrbacher, R. J., Almond, H. R., Jr., Carson, E. L. Rosenau, J. D., Poos, G. I. În: J. Amer. Chem. Soc., **31**, 1966, p. 2 141.
27. Anet, F. A. L., Lee, H. H. şi Sudmeier, J. L. În: J. Am. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 4 431.
28. Davis, Jr. J. C., Van Auken, T. V. În: J. Am. Chem. Soc. **87**, 1965, p. 3 900.
29. Cristol, S. J., Nachtigall, G. W. În: J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 3 738.
30. Subramanian, P. M., Emerson, M. T., Le Bel, N. A. În: J. Org. Chem., **30**, 1965. p. 2 624.
31. Anet, F. A. L. În: Canad. J. Chem., **39**, 1961, p. 789.
32. Gagnaire, D. şi Payo-Subiza, E. În: Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 2 627.
33. Meinwald, J. şi Meinwald, Y. C. În: J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2 514.
34. Inamoto, N., Masuda, S., Tori, K., Aono, K. şi Tanida, H. În: Canad. J. Chem, **45**, 1967.
35. Snyder, F. I. şi Franzus, B. În: J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1 166.
36. Kowalewski, V. J. şi Kowalewski, D. G. În: J. Chem. Phys., **36**, 1962, p. 266.
37. Reilly, C. A. şi Swalen, J. D. În: J. Chem. Phys., **34**, 1961, p. 980.
38. Laszlo, P. şi von Schleyer, R. P. În: J. Am., Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2 709.
39. Fraser, R. R. În: Canad. J. Chem., **40**, 1962, p. 78.
40. Baldeschwiller, J. D. şi Randall, E. W. În: Chem., Rev., **63**, 1963, p. 82.
41. Parello, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 2 032.
42. Elvidge, J. A. Nuclear Magnetic Resonance for organic Chemists, Ed. by D. W. Mathieson, Acad. Press, 1967, p. 31.
43. Pierre, J. L. În: Ann. Chim. (Paris), 1966, p. 187.
44. Ap Simon, J. W., Craig, W. G., Demarco, P. V., Mathieson, D. W., Saunders, L. şi Whalley, W. B. În: Tetrahedron, **23**, 1967, p. 2 357.
45. Bhacca, M. S., Williams, D. H. Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden-Day Inc., 1964, p. 199.
46. Ronayne, J. şi Williams, D. H. În: J. Chem. Soc., B 540, 1967.
47. Deno, N. C. şi Houser, J. J. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 1 741.
48. Deno, N. C., Richey, H. G. Jr., Friedmann, N., Hodge, J. R., Houser, J. J., şi Pittman, Jr. C. H. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2 991.
49. Zürcher, R. F. Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Acad. Press, 1965, p. 45.
50. Sustman, R., Huisgen, R. şi Huber, H. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 1 802.
51. Pretsch, E., Jmmer, H., Pascual, C., Schaffner, K. şi Simon, W. În: Helv. Chim. Acta, **50**, 1967, p. 105.
52. Moen, R. V. şi Makowski, H. S. În: Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1 860.
53. Bhacca, N. S. şi Williams, D. H. Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, 1964, p. 75.
54. Karplus, M. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 2 870.
55. Bothner-By, A. A. Advances in Magnetic Resonance, Acad. Press, **1**, 1965, p. 195.
56. Aversa, M. C., Cum, G. şi Crisafulli, M. În: Gazz, Chim., Ital. **98**, 1968, p. 42.
57. Musher, J. I. În: Mol. Phys., **6**, 1963, p. 93.
58. Musher, J. I. şi Corey, E. J. În: Tetrahedron, **18**, 1962, p. 791.
59. Abraham, R. J. Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Acad. Press, 1967, p. 129.
60. Gagnaire, D., Payo-Subiza, E. şi Rousseau, A. Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Acad. Press., 1965, p. 165.
61. Clovis, J. S., Eckell, A., Huisgen, R., Sustmann, R., Wallbillich, G. şi Weberndörfer, V. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 1 593.

H. Sanielevici, L. Floru şi F. Urseanu

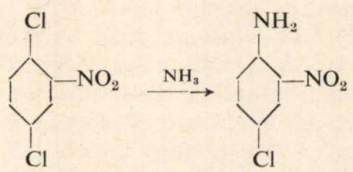
OBŢINEREA 4-CLOR-2-NITROANILINEI

4-clor-2-nitroanilina (CNA) este un intermediar important în industria de coloranţi. (Baza de roşu 3GL-Echtrot 3GL Base). În literatură sînt descrişi o serie de pigmenţi galbeni care se obţin din CNA şi diverse azocomponente, precum şi o serie de coloranţi de developare roşii care folosesc CNA drept diazocomponentă [1—6].

I. METODE DE OBŢINERE A 4-CLOR-2-NITROANILINEI

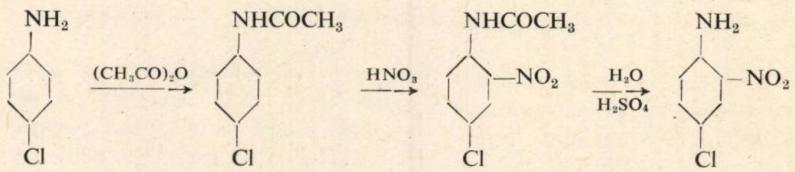
Literatura de specialitate indică două metode de obţinere a CNA, metoda a doua avînd două variante.

Metoda 1:

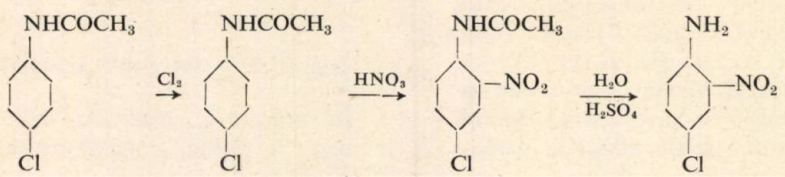


Metoda a 2-a:

a)



b)



Prima cale este descrisă încă de Beilstein şi Kurbatov [7] şi constă din încălzirea la 200—220°C a 2,5-diclornitrobenzenului cu amoniac alcoolic, sub presiune. Similar lucrează şi Holleman [8] la 185°C, timp de 12 ore. În unele brevete [9] şi [10] se propune desfăşurarea procesului în acetat de amoniu şi respectiv cu carbonat de amoniu şi carbonat de cupru în glicol la 130—140°C. Procesul de amonoliză este descris pe larg în literatură [11]. Amonoliza se desfăşoară la 170—175°C cu amoniac 27%, la 32—35 atm. Se obţine final un randament de 96% în produs pur, care trebuie ulterior redizolvat în H_2SO_4 concentrat şi reprecipitat din apă, pentru a se obţine o formă mai fină, capabilă să se diazoteze uşor. Cu reprecipitarea se mai pierde 3—4% din produs.

Cea de-a doua cale are două variante, care se deosebesc prin modul în care se ajunge la *p*-cloracetanilidă.

— În cazul primei variante (a) se acetilează *p*-cloranilina cu acid acetic glacial (50% exces) şi se antrenează continuu apa de reacţie [12]. Nu se indică randamentul în acetilderivat. Se propune [13] efectuarea acetilării cu anhidridă acetică în benzen, fără a se indica, de asemenea, randamentul reacţiei. În literatură [14] se descrie un proces industrial de acetilare a *p*-cloranilinei cu anhidridă acetică în solvent nafta, indicîndu-se randamentul ca fiind aproape cantitativ.

— În cea de-a doua variantă (b) se clorurează acetanilida cu diverşi agenţi de clorurare, obţinîndu-se în general amestecuri de cloracetanilide. Drept agenţi de clorurare se propun: clorul gazos în mediu de acid acetic [15], soluţie de hipoclorit de potasiu în acid acetic diluat [16], hipoclorit de calciu în acid acetic şi alcool la 50°C [17] sau acid clorhidric şi apă oxigenată [18].

Nitrarea *p*-cloracetanilidei se efectuează cu acid azotic concentrat la —10°C [8]. Nitroacetilderivatul se toarnă pe gheață, se filtrează și se supune hidrolizei cu H_2SO_4 concentrat la 100°C, obținîndu-se clornitroanilina liberă. Hidroliza se poate face și cu alcalii [19]. În literatură [20] se indică formarea unui amestec de mono- și dinitroderivat la nitrarea la —5°C, cu amestec sulfonitric a 4-cloracetanilidei.

Din datele de literatură rezultă că metoda industrială aplicată în prezent în numeroase țări pentru obținerea CNA constă în amonoliza 2,5-diclornitrobenzenului. Întrucît, însă, pentru un tonaj relativ mic această metodă nu este suficient de economică, ea fiind legată și de utilizarea unei scheme tehnologice mai complexe, autorii și-au propus să studieze cea de-a doua metodă, care se pare mai simplă de realizat din punct de vedere tehnologic.

În acest caz s-a considerat că linia clorurării acetanilidei nu poate prezenta interes, întrucît se obțin mai mulți izomeri.

Încercările efectuate au mers pe linia: acetilarea *p*-cloranilinei, nitrarea *p*-cloracetanilidei și hidroliza nitrocloracetilderivatului obținut.

II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

A. Acetilarea *p*-cloranilinei

1. Inițial s-a încercat o acetilare în anhidridă acetică urmată în continuare de o nitrare cu HNO_3 ($d = 1,5$) în mediu de acid acetic rezidual rămas de la acetilare, modul de lucru a fost similar cu cel descris în literatură [21] pentru transformarea *p*-anisidinei în 3-nitro-4-acetilaminoanisol. Nitrarea nu a avut loc.

2. Acetilarea s-a efectuat după indicațiile date în literatură [14], cu deosebirea că în locul solventului nafta s-a utilizat toluenul. 1 mol de *p*-cloranilină s-a dizolvat în 120 cm^3 de toluen și la 80—90°C s-a picurat 1,3 moli anhidridă acetică. Final, după răcire, s-a filtrat acetilderivatul, care după uscare a avut un punct de topire de 177—178°C, ceea ce corespunde cu datele din literatură [22]. Randamentul față de *p*-cloranilină a fost de 94%.

3. S-au repetat încercările în aceleași condiții micșorînd atît cantitatea de toluen, cît și cea de anhidridă acetică. Produsul acetilat a fost de înaltă puritate, iar randamentul a crescut la 96,4% față de cel teoretic.

Întrucît în toluenul filtrat s-a mai depus în timp acetilderivat, s-a încercat recuperarea acestui produs cu recuperarea concomitentă a toluenului, prin amestecarea soluției toluenice cu apă și lăsarea timp de o zi. Apa a precipitat acetilderivatul din toluen, acesta s-a filtrat, iar filtratul format din toluen și acid acetic diluat s-a separat în două straturi: toluenul la partea superioară și acidul acetic diluat la partea inferioară.

În acest fel s-a realizat:

— Recuperarea a încă 2—3 procente de acetilderivat, care corespunde ca punct de topire.

— Separarea toluenului de acid acetic și recircularea lui într-o nouă șarjă.

— Obținerea unui acid acetic diluat (15—20%), care-și poate găsi utilizarea sub diferite forme.

4. S-a încercat o șarjă cu toluen recuperat (separat de acidul acetic). Rezultatele obținute au fost identice cu cele din șarjele precedente. Dacă se ține seama și de produsul acetilat recuperat prin amestecarea toluenului cu apă, randamentul este de 98—99% față de *p*-clor-anilină. (Acetilarea *p*-cloranilinei în filtrat toluenic, netratat în prealabil cu apă, nu a dat rezultate bune.)

Din încercările efectuate rezultă că acetilarea *p*-cloranilinei se poate executa cu randamente mari (98—99%) în toluen, cu anhidridă acetică cu un exces relativ mic (1,2 moli de anhidridă acetică la 1 mol de *p*-cloranilină).

Solventul, toluenul, se poate recicla după ce în prealabil s-a amestecat cu apă care extrage acidul acetic din toluen. După separarea de acidul acetic diluat, toluenul se poate din nou utiliza la o nouă șarjă de acetilare.

B. Nitrarea *p*-cloracetanilidei

La nitrare s-a luat drept bază de cercetare nitrarea aceto-4-toluidinei [21], și anume nitrarea cu un amestec sulfonitric la o temperatură în jur de 20°C. *P*-cloracetanilida s-a dizolvat în H_2SO_4 82% și s-a nitrat cu acid azotic de 80% la 17—18°C. Final, produsul rezultat s-a turnat pe gheață, s-a filtrat și s-a spălat.

După uscare la 40—50°C s-a obținut un produs cu p.t. = 97—98°C, care după recristalizare din alcool etilic se topește la 100—101°C, ceea ce corespunde datelor din literatură [23].

Rezultatele bune obținute de la nitrarea primelor șarje au permis să se facă unele încercări pentru a determina condițiile optime de desfășurare a reacției.

1. Nitrarea la temperaturi scăzute (0—5°C) nu permite obținerea unui produs unitar, ci un amestec de nitroderivat și produs nenitrat. Totodată, ea durează și mult mai mult timp (8—10 ore).

2. Efectuarea nitrării cu un amestec sulfonitric mai concentrat (cu mai puțină apă) are drept efect obținerea unui produs final cu o culoare mai roșietică (mai impur), iar randamentul scade totodată cu 5—8%.

3. Temperatura optimă de nitrare s-a stabilit la 15—18°C, fiind necesară răcirea exterioară.

4. Drept timp optim pentru nitrare s-a stabilit: 1—1 1/2 oră picurarea acidului azotic, plus 3 ore menținerea la 18—20°C după terminarea picurării.

Ținînd seama de aceste rezultate, în final s-a obținut un randament în nitroacetilderivat de 97%, față de *p*-cloracetanilida luată în reacție.

C. Hidroliza 4-clor-2-nitroacetanilidei

În literatură, hidroliza 4-clor-2-nitroacetanilidei se face în H_2SO_4 concentrat la 100°C [8] sau cu alcalii [19].

Hidroliza s-a efectuat în H_2SO_4 40%, la temperatura de 80—90°C, timp de 2—3 ore. După solubilizarea acetilderivatului, în timp, amina liberă începe să precipite sub formă de cristale portocalii, aciculare.

După terminarea reacției, masa s-a răcit la 20—30°C și s-a turnat pe apă cu gheață. A precipitat 4-clor-2-nitroanilina liberă, care s-a filtrat, s-a

spălat cu apă rece, cu o soluție de Na_2CO_3, 2% și în final tot cu apă rece. După tasare s-a uscat la 60—70°C.

Din primele încercări s-au obținut atît randamente mari (96%), cît și un produs de o înaltă puritate (p.t. = 116—117°C), conform datelor din literatură [23].

Conform analizelor efectuate, produsul are o puritate de 99,7%. În apele de spălare există un foarte mic procent de amină (1,7‰). Cromatogramele pe hîrtie nu indică produși parazitari.

S-au făcut o serie de încercări de hidroliză în alte condiții, pentru a vedea influența diferiților factori asupra rezultatelor reacției de hidroliză.

1. Hidroliza în alcalii (NaOH 30—40%) a dus la obținerea unui produs care diferă în ceea ce privește punctul de topire cu 2—4°C. Totodată, și randamentul este cu 3—4% mai mic.

2. Hidroliza în H_2SO_4 80%, la 80°C, timp de 3 ore, la un raport în greutate, amină: H_2SO_4 80% = 1:5, urmată de răcire și trecere pe gheață și apă, poate fi utilizată în măsura în care se consideră tehnologic acceptabilă. Și în acest caz există o pierdere de 3—4% din randament.

3. S-a încercat efectuarea hidrolizei imediat după terminarea nitrării, diluînd în prealabil acidul sulfuric din acidul epuizat pînă la 40%. Rezultatele nu au fost mulțumitoare. S-a obținut un produs cu punct de topire scăzut, cu un procent oarecare de rășini (datorită probabil reacțiilor de oxidare care au loc în prezența micilor cantități de acid azotic rămas după nitrare).

4. În scopul evitării stadiului uscării acetilderivatului s-a trecut la hidroliză cu produsul acetilat umed (după tasare pe filtru), introducînd cantitatea necesară de H_2SO_4 pentru a obține în final un H_2SO_4 de 40%. Rezultatele obținute au fost aceleași ca și în cazul utilizării acetilderivatului uscat.

Pe baza datelor obținute și a încercărilor efectuate s-a stabilit metoda definitivă de laborator pentru obținerea 4-clor-2-nitroanilinei.

Metodă de laborator pentru obținerea 4-clor-2-nitroanilinei

a. *Acetilarea p-cloranilinei*

Într-un balon cu fund rotund de 750 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent cu reflux, termometru, agitator-ancoră care să ajungă aproape de pereții vasului și pîlnie de picurare, se dizolvă — în 110 ml de toluen (95 g) — 127,5 g (1 mol) de *p*-cloranilină. Dizolvarea are loc la 40—50°C, sub agitare. După dizolvarea *p*-cloranilinei se încălzește balonul la 80—85°C și se începe picurarea a 113 ml de anhidridă acetică (122 g = 1,2 moli). Datorită exotermicității reacției, temperatura se menține singură la 80—85°C. Picurarea durează o oră; *p*-cloracetanilida precipită pe măsură ce se desfășoară reacția. Se mai menține la 85—90°C timp de două ore, se răcește la 15°C, se filtrează pe un Büchner cu ⌀ = 13 cm. Filtrează foarte ușor, se spală cu puțin toluen (10—15 ml) și se tasează. Se usucă la 40—50°C. Greutatea precipitatului uscat = 164,5 g; p. t. = 177—178°C. Randament față de *p*-cloranilină 97%.

Filtratul, care conține toluen, acid acetic, anhidridă nereacționată și 3% *p*-cloracetanilidă, se toarnă peste 500 ml de apă, se agită și se lasă să stea 1—2 ore. Se formează ceva precipitat de *p*-cloracetanilidă. Se filtrează precipitatul, care după uscare cîntărește circa 3,5 g (2% față de *p*-cloranilină), cu p.t. = 177—178°C.

Deci se obțin în total 168 g de *p*-cloracetanilidă, ceea ce reprezintă un randament de 99% față de *p*-cloranilină.

Filtratul (circa 550 cm^3) se separă în două straturi: unul superior, toluenic, și unul inferior, care reprezintă un acid acetic diluat de circa 15—20%.

Stratul toluenic (100 cm^3) după separarea de apă poate fi utilizat la o nouă șarjă de acetilare.

b. *Nitrarea p-cloracetanilidei*

Într-un balon de 1 000 ml, prevăzut cu agitator-ancoră, termometru și pîlnie de picurare, se introduc 500 ml de H_2SO_4 80% (865 g) și se adaugă sub agitare, în 20—30 min, 169,5 g (1 mol) de *p*-cloracetanilidă. Pentru completa solubilizare a anilidei în acidul sulfuric, masa se încălzește la 40—45°C, timp de circa o oră, cînd se solubilizează toată anilida. Se răcește masa la 15—17°C (cu răcire exterioară de apă + gheață) și timp de $1^1/_2$—2 ore se picură la această temperatură 65 ml de HNO_3 80% (95 g HNO_3 80% = 1,2 moli). După adăugarea acidului azotic se mai lasă sub agitare la 18—20°C, timp de 3 ore.

c. *Precipitarea nitrocloracetanilidei*

Nitromasa se toarnă apoi peste 3 kg de apă cu gheață (2 l de apă + 1 kg de gheață), sub agitare, cînd precipită nitrocloracetanilida, de culoare galbenă. Se filtrează întreaga masă pe un filtru Büchner cu ⌀ = 13 cm. Filtrează foarte ușor. Se spală cu 1 l de apă rece, apoi cu două porțiuni a cîte 500 ml de Na_2CO_3 2%, iar în final cu apă pînă la ape neutre. Filtratul cu apele de spălare merg la canal. Precipitatul de pe filtru se tasează. Se usucă la 50—60°C.

Greutatea precipitatului uscat este de 207 g, ceea ce reprezintă un randament de 96,5% față de *p*-cloracetanilidă.

Produsul uscat are un punct de topire, înainte de cristalizarea din alcool, de 97—98°C, iar după recristalizare de 101°C.

O b s e r v a ț i e. La faza următoare, de hidroliză, se poate merge cu produsul umed calculînd umiditatea și introducînd acidul sulfuric în așa fel încît să existe o concentrație de acid sulfuric de 40%.

d. *Hidroliza 4-clor-2-nitroacetanilidei*

Într-un balon cu trei gîturi de 2 000 ml, prevăzut cu refrigerent cu reflux, termometru și agitator-ancoră, se introduc 1 500 ml de H_2SO_4 40% (1 965 g de H_2SO_4 40%), peste care se adaugă, în 15 min, 214,5 g de 4-clor-2-nitroacetanilidă (1 mol). Masa se încălzește și la 60—70°C nitrocloracetanilida se solubilizează. Masa se încălzește în continuare timp de trei ore la 85—90°C, cînd începe să precipite amina liberă sub formă de cristale aciculare, portocalii. Se răcește la 25—30°C.

e. *Precipitarea, filtrarea, spălarea și uscarea 4-clor-2-nitroanilinei*

Masa de la hidroliză se toarnă sub agitare peste 2 000 g de apă cu gheață (1 500 ml de apă + 500 g de gheață). Precipită abundent 4-clor-2-nitroanilina sub formă de cristale portocalii. Se lasă peste noapte pentru precipitare totală și se filtrează pe un filtru Büchner cu $\varnothing = 13$ cm. Se filtrează foarte ușor. În filtrat se mai găsesc circa $1{,}7‰$ nitrocloranilină. Precipitatul se spală cu 1 000 cm^3 de apă rece, 500 ml de Na_2CO_3 2%, apoi din nou cu apă rece pînă la reacție neutră. Se tasează bine. Se usucă la 50—60°C. Greutatea precipitatului uscat 165,6 g, ceea ce reprezintă un randament de 96% față de 4-clor-2-nitro-acetanilidă. Produsul se topește la 116—117°C.

Analiza cromatografică executată indică un produs unitar.

În urma analizei prin diazotare produsul are o concentrație de 99,7%.

Metoda definitivă de laborator indică randamente mari pe fiecare fază a procesului: acetilarea $R_a = 99\%$; nitrarea $R_n = 96{,}5\%$; hidroliza $R_h = 96\%$ și un randament total față de *p*-cloranilină $R = 99 \cdot 96{,}5 \cdot 96 = 91{,}7\%$.

Randamentul mare obținut, precum și puritatea avansată a produsului final permit alegerea metodei de laborator drept bază pentru un proces tehnologic industrial.

Bibliografie

1. * * * Brevet german 220630, Frdl., **10**, p. 946; FIAT 764.
2. * * * Brevet german 257488, Frdl., **11**, p. 452; FIAT 764.
3. * * * Brevet german 287569, 293429, Frdl., **12**, p. 382; FIAT 764.
4. * * * Brevet german 200263, Frdl., **9**, p. 415.
5. * * * Brevet german 421205, Frdl., **14**, p. 1 490.
6. * * * Brevet german 390627, Frdl., **14**, p. 1 022; FIAT 764.
7. Beilstein, F. F. și Kurbatov, A. A. În: Ann. **182**, p. 99.
8. Holleman, A. F. În: Rec. Trav. Chim., **34**, 1915, p. 207.
9. * * * Brevet german 376796, Frdl., **14**, p. 402.
10. * * * Brevet german 375793, Frdl., **14**, p. 403.
11. BIOS, Final Report, nr. 986, p. 96—97.
12. Sidgwick, N. În: J. Chem. Soc., **118**, 1921, p. 1 013.
13. Lobey, de Br. În: Rec. Trav. Chim., **36**, 1917, p. 127.
14. BIOS, Final Report nr. 986, p. 16.
15. Orton, K. În: J. Chem. Soc., **95**, 1909, p. 1 059.
16. Castoro, M. În: Gaz. Chem., **28, II**, 1898, p. 313.
17. Witt, O. În: Chem. Ber., **8**, 1875, p. 1226.
18. Leubier, F. În: Bull. Soc. Chim. France, **4, 35**, 1924, p. 1 326.
19. Chattaway, F. și Orton, K. În: Chem. Ber., **33**, 1 900, p. 3 062.
20. Holleman, A. F. În: Rec. Trav. Chim., **39**, 1920, p. 444.
21. Sanielevici, H. și Floru, L. Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților. București, Ed. tehnică, 1966, p. 43.
22. Beilsteins, Handbuch der Organischen Chemie, **12**, p. 611.
23. * * * Dictionary of Organic Compounds, I, London, 1946, p. 500

FCO
ORĂȘTIE

FABRICA CHIMICĂ ORĂȘTIE

ÎNTREPRINDEREA INDUSTRIALĂ DE STAT HUNEDOARA

Str. Codrului nr. 24
Telefon 144

PRODUCE:

- Oxid galben de fier.
- Oxid roșu de fier.
- Extract tanant.
- Piroluzită tratată.
- Sulfatul de mangan tehnic soluție 30%.
- Flacoane de 6 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml.
- Sarpagan 24 ml, 30 ml, 46 ml, 100 ml, și 150 ml.
- Capsule tip A și dopuri cu aripioare.
- Diferite garnituri și repere din rolan.
- Containere.
- Fitinguri de presiuni și de scurgere.

P. N. Ştefănescu

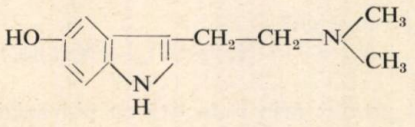
SINTEZE DE NOI COMPUŞI INDOLICI

ANALOGI DE BUFOTENINĂ

Studierea anumitor maladii nervoase a îndreptat atenţia cercetătorilor, mai ales în ultimul deceniu, asupra unor compuşi care, administraţi la om, au un efect psihomimetic. Aceasta are o importanţă deosebită prin contribuţia adusă la explicarea mecanismului unor maladii, cît şi a tratamentului lor. Se menţionează că tratarea bolilor sistemului nervos central, prin răspîndirea lor, face parte din obiectivele majore ale medicinii din zilele noastre.

O serie de substanţe — naturale sau de sinteză — care au în structura lor nucleul indolic, simplu sau modificat, prezintă interesante proprietăţi biologice. Un studiu mai atent relevă faptul că toate aceste substanţe sînt compuşi indolici substituiţi în poziţiile 3, 4 şi 5. S-a constatat că în poziţia 3 se află întotdeauna o grupă etilamină, avînd cei doi atomi de hidrogen liberi sau substituiţi cu radicali alchili. În poziţiile 4 şi 5 se găsesc în genere grupări -OH [1].

Compusul cel mai reprezentativ este 5-hidroxi-N, N-dimetiltriptamina sau bufotenina:



Bufotenina

Aceasta a fost izolată din veninul broaştei rîioase şi din seminţele unei leguminoase (P i p t o d e n i a p e r e g r i n a) ce creşte în America de Sud.

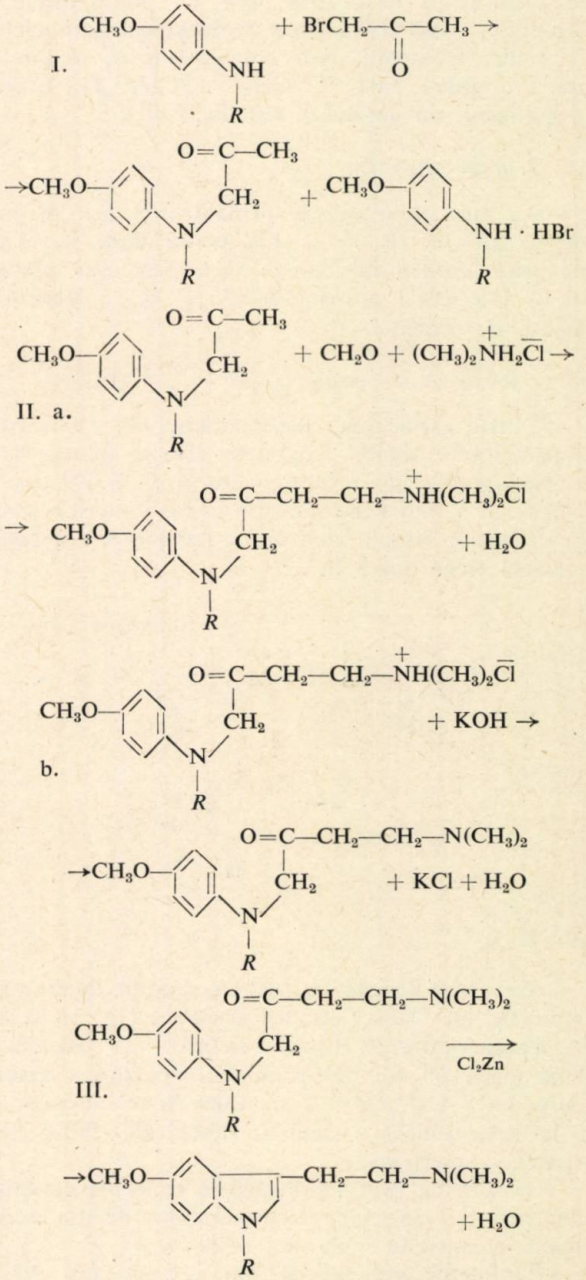
În continuarea unor lucrări efectuate încă din anul 1960 asupra derivaţilor de triptamină [2], s-a sintetizat o serie de noi compuşi analogi ai bufoteninei care apoi au fost testaţi farmacologic [3].

În legătură cu aceasta s-a stabilit ce acţiune pot prezenta compuşii de tipul bufoteninei avînd grupa aminică mono sau dialchilată, iar în poziţia 5 un atom de halogen [2]. Pînă în prezent aceşti compuşi nu au fost studiaţi în literatură. Totodată, s-a găsit oportun să se studieze noi căi de sinteză care să ducă la randamente mai bune, ştiut fiind că în general sintezele compuşilor indolici sînt delicate [4].

Sinteza 5-halogen-N-alchil-triptaminei

Pentru sinteza compuşilor indolici substituiţi în nucleu [5] şi N-alchilaţi, s-a folosit o metodă proprie, bazată pe reacţia lui B i s c h l e r [5 şi 6]. Prin aplicarea metodei noastre s-au obţinut derivaţii propuşi în cantităţi satisfăcătoare.

După numeroase încercări, s-a imaginat o variantă în care lanţul ce va forma nucleul pirolic şi catena laterală este sintetizat în mai multe etape, ciclizarea făcîndu-se la urmă:



în care $R = H_3$, CH_3, C_2H_5 etc.

La această metodă se disting trei etape principale:

I. *Reacția dintre α-halogenacetonă și amina aromatică*

Substituenții și poziția lor din nucleul benzenic față de gruparea aminică joacă un rol important asupra reacției acestuia cu α-halogen-cetona.

În timpul studiului de laborator s-a observat că substituția în poziția *para* este cea mai favorabilă reacției; numai în cazul substituenților donori de electroni, ca în cazul *p*-aminofenolului, dacă gruparea fenolică este esterificată cu acid benzoic, produsul obținut nu mai reacționează cu bromacetona, indiferent de solventul folosit, temperatura sau timpul afectat. Din contră, înlocuirea grupei benzoil cu metil face ca reacția să aibă loc la temperatura camerei și să fie terminată după circa 12 ore. Reacția nu are loc în cazul existenței și a altor substituienți de ordinul LI în poziția *para*, cu putere mare de orientare, având același efect de dezactivare a nucleului benzenic. Existența unor substituenți de ordinul I, spre exemplu $-OH$, $-OCH_3$, $-OCH_2C_6H_5$, precum și halogenii nu împiedică reacția [7 și 8].

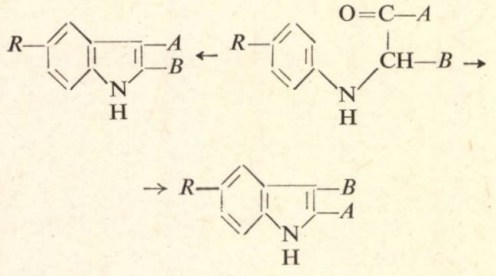
II. *Reacția Mannich*

Dat fiind că soluția de formaldehidă, prin proprietățile sale [9, 10, 11 și 12], poate duce la reacții nedorite influențînd reacția principală, s-a preferat să se folosească *p*-formaldehida și să se lucreze în mediu de metanol.

III. *Ciclizarea arilaminocetonei*

Pentru explicarea mecanismului de ciclizare a α-arilaminocetonelor s-au emis diverse ipoteze [13].

Se constată doar că unii autori [7 și 14] sînt de părere că azotul nealchilat din nucleul indolic atrage după sine în timpul ciclizării o izomerizare și catena laterală trece din 3 în 2:



$A = CH_3$
$B = H$

Acest fapt nu este întotdeauna valabil, de exemplu, lucrările lui Terentiev și colab. [15, 16 și 17].

Temperatura în timpul ciclizării cu clorură de zinc joacă un rol important: o încălzire a amestecului între 110 și 160°C nu duce la izomerizare din 3 în 2, în schimb o încălzire peste 160—180°C favorizează izomerizarea.

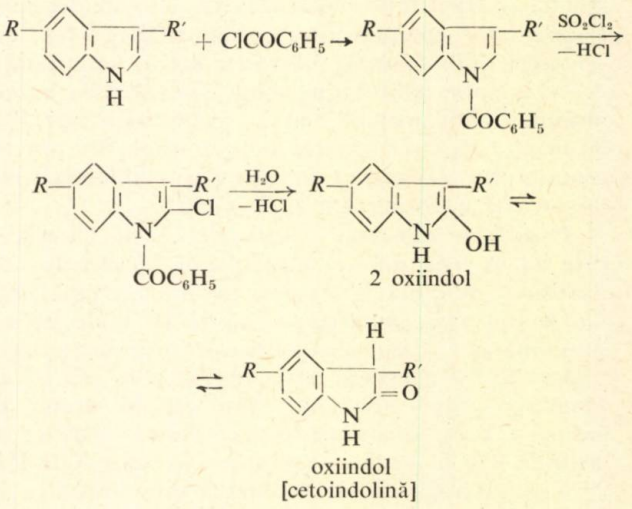
Clorura de zinc acționează în cantitate catalitică, dar pentru o ciclizare în sensul dorit de noi trebuie luată o cantitate mult mai mare.

Parametrii indicați de noi și respectați duc la rezultatele menționate. Modificări ale parametrilor, unele chiar relativ mici, după cum au constatat și autorii citați, duc la rearanjări în poziția α.

Stabilirea acestor condiții de lucru a necesitat, numeroase încercări. Folosind diverși solvenți, s-a remarcat că există o anumită influență a acestora asupra ciclizării; totuși, solvenții cu caracter bazic, amine primare, secundare, favorizează ciclizarea. De asemenea, temperatura joacă un rol primordial.

Prezența acidului clorhidric, adăugat în faza a II-a a reacțiilor, este indispensabilă ciclizării și orientării în poziția 3, fapt constatat și de alți autori [7].

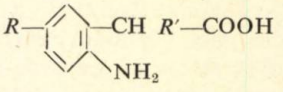
În afara metodelor fizice (studiul spectrelor de absorbție în infraroșu și ultraviolet), autorul a făcut următoarele probe de verificare, care au dus la concluzia că poziția catenei laterale este în 3.



în care:

$R = CH_3O -$
$R' = -CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_2$.

Acest produs prin hidroliză cu hidroxizi de bariu sau potasiu la 150°C trece într-un derivat al acidului *o*-aminofenilacetic:



a cărui grupă aminică primară a fost recunoscută chimic.

Dacă substituția ar fi în 2, s-ar obține indoxil, care în condițiile reacției menționate nu poate trece într-un derivat *o*-aminofenilacetic.

Din reacția de ciclizare, pe baza datelor obținute la analiza elementară, rezultă un complex format dintr-o moleculă de dimetil-triptamină și una de clorură de zinc:

$C_{12}H_{16}N_2.Cl_2Zn$	calculat	C 44,38	H 4,97	N 8,63		
		Zn 20,15	Cl 21,85			
	găsit	C 44,41	H 4,61	N 8,50		
		Zn 20,02	Cl 21,60			

Acest complex prin tratare cu hidroxid de amoniu eliberează baza. Se formează alături clorura de amoniu, solubilă în apă și hidroxid de zinc, care este solubil într-un exces de amoniac și este astfel îndepărtat.

S-au preparat următorii compuși*:

I. 5-clor-N-metiltriptamina.
II. 5-clor-N,N-dimetiltriptamina.
III. 5-clor-N-etiltriptamina.
IV. 5-clor-N,N-dietiltriptamina.
V. 5-clor-N, α-naftiltriptamina
VI. 5-fluor-N,N-dimetiltriptamina.
VII. 5-brom-N,N-dimetiltriptamina.
VIII. 5-iod-N,N-dimetiltriptamina.
IX. 5-metil-N,N-dimetiltriptamina.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Metoda generală de preparare

a) Reacția dintre amina aromatică și bromacetonă

La o soluție de 0,1 moli *p*-halogenanilină în 20 ml de benzen anhidru se adaugă o soluție de 0,05 moli de bromacetonă în 15 ml din același solvent și amestecul este lăsat 24 de ore la temperatura camerei. Precipitatul cristalin care se formează este bromhidratul de *p*-halogenanilină; el se îndepărtează prin filtrare și reprezintă 60—70% din cantitatea teoretică. Filtratul se extrage cu o soluție de acid clorhidric 4N (3 × 5 ml), după care se neutralizează cu o soluție de hidroxid de amoniu și se extrage cu benzen. Soluția benzenică se usucă pe sulfat de sodiu, se tratează cu cărbune decolorant timp de 30 min, se filtrează și benzenul este îndepărtat prin distilare în vid (circa 10—15 mmHg).

b) Reacția Mannich. La reziduul vîscos rămas în balon, adesea colorat în galben-brun, se adaugă 0,05 moli de clorhidrat din amina respectivă, 0,05 moli paraformaldehidă, 80 ml de etanol și 0,1 ml de acid clorhidric concentrat. Amestecul, introdus într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, este încălzit pe baie de apă timp de 12 ore, refluxul fiind viguros. Se îndepărtează apoi alcoolul prin distilare în vid (15 mmHg).

c) Ciclizarea. La reziduu se adaugă 10 g de clorură de zinc, în prealabil deshidratată prin încălzire și mojarată fin. Amestecul este încălzit pe baie de ulei sub azot și reacția se declanșează către 110°C, marcată printr-o creștere a temperaturii; se menține amestecul la 130° timp de 5 ore, se adaugă 50 ml de etanol absolut, se adaptează un refrigerent ascendent, terminat cu un tub cu clorură de calciu, și se refluxează încă 6—8 ore pentru perfectarea reacției. Etanolul este îndepărtat prin distilare în vid și reziduul este tratat cu circa 500 ml de apă distilată; se filtrează la trompă și precipitatul se spală cu mici porțiuni de soluție de hidroxid de amoniu, după care se spală iarăși cu apă distilată, pînă cînd apele de spălare nu mai conțin amoniac.

d) Purificarea. Produsul obținut este impur; pentru o primă separare de impurități se recurge la o proprietate a compușilor, care sînt insolubili în eter

* Analizele elementare au fost executate de chim. E. Jeleuteanu, iar spectrele IR și UV de chim. O. Korner. Spectrele IR au fost determinate cu un spectrofotometru Zeiss UR10 cu dublu fascicul, iar spectrele UV cu un aparat Jobin-Paris.

Tabela 1

Nr. crt.	Substanța	G.M.	Pt°C	Analiza elementară C%	H%	N%	halogen %	Absorbția în U.V. EtOH 3×10^{-5} M	Absorbția în infraroșu, cm^{-1} c-x	CH benzenic	>N—C	C = C	$-CH_2-CH_2$	Solubil în:
1	R_1=Cl R_2=H R_3=CH_3	208,68	210	63,30 63,15	6,27 6,30	13,42 13,50	16,99 16,80			830 1030	1100 —	1500 —		metanol etanol acetonă
2	R_1=Cl R_2=R_3=CH_3	222,71	195 197	64,72 64,76	6,78 6,70	12,57 12,61	15,87 15,50		660 765	830 1020	1100	1510		etanol acetonă
3	R_1=Cl R_2=H R_3=C_2H_5	222,71	216	64,71 64,80	6,78 6,70	12,57 12,00	15,87 15,70			830 1015	1090 —	1490 —		metanol etanol
4	R_1=Cl R_2=R_3=C_2H_5	250,76	240 242	67,05 67,11	7,63 7,60	11,17 11,20	14,13 14,20			830 1020	1100 —	1510 —		metanol etanol acetonă
5	R_1=Cl R_2=H R_3=	320,80	240 242	74,87 74,87	5,34 5,42	8,73 8,69	11,05 11,00			830 —	1090 —	780 —	2860 2930	metanol etanol
6	R_1=F R_2=R_3=CH_3	206,25	145	69,87 69,65	7,33 7,25	13,58 13,70	9,21 9,05			830 1020	1100 —	1500 —	2930 —	metanol etanol acetonă
7	R_1=Br R_2=R_3=CH_3	267,17	185 187	53,94 53,85	5,65 5,72	10,48 10,60	29,91 29,10	212 235 320	590 — —	830 1010 —	1170 1180 —	1560 1620 —	1480 — —	metanol etanol acetonă
8	R_1=I R_2=R_3=CH_3	314,16	90 92	45,87 45,75	4,81 4,76	8,91 8,80	40,39 40,70	212 320	520	830 1010 —	1170 — —	1560 1620 1660	1480 — —	metanol etanol acetonă
9	R_1=CH_3 R_2=R_3=CH_3	202,29	235	77,17 77,05	8,96 8,80	13,84 13,95	— —	— —		830 1020	1110 —	1540 1640	1470 2930	metanol etanol acetonă

etilic, spre deosebire de impurități, care sînt solubile. În acest scop precipitatul amorf se introduce într-un pahar care se adaptează la un agitator electromagnetic și se adaugă eter etilic în porțiuni (10 × 25 ml), se agită, se lasă în repaus, se decantează și se repetă operația.

Produsul cristalin obținut după uscare se dizolvă în etanol, se tratează cu cărbune decolorant, se filtrează la jumătate volum și se lasă să cristalizeze. Produsul se recristalizează din etanol absolut.

În tabela 1 sînt redate proprietățile fizico-chimice ale compușilor sintetizați.

ACȚIUNEA FARMACOLOGICĂ

1. Acțiunea asupra uterului de șobolancă.

Întrucît este cunoscut că uterul de șobolancă este deosebit de sensibil la acțiunea serotoninei, servind chiar la dozarea ei biologică, s-a propus ca primele testări să fie efectuate pe acesta.

Experimentarea s-a făcut pe corn uterin, suspendat în soluție Tyrode * comparativ cu o soluție de 1 μg/ml de sulfat de serotonină și creatinină CIBA.

Rezultate : compușii II și VII prezintă o activitate de 10 ori mai slabă decît serotonina, iar compusul VIII de 500 de ori.

Nici unul din compușii sintetizați nu au o activitate antiserotoninică.

2. Cercetarea activității asupra tensiunii arteriale, respirației și musculaturii netede *

Experiențele au fost efectuate pe 9 cîini de ambele sexe. Substanțele cercetate au fost injectate în canula arterială în aceleași concentrații și doză ca substanța etalon (10 μg). Compușii II și VII au provocat o scădere bruscă a tensiunii arteriale, egală cu a serotoninei; de menționat că nu împiedică acțiunea serotoninei introdusă ulterior. Celelalte substanțe nu au prezentat o activitate fiziologică.

Bibliografie

1. Ștefănescu, P. N. În: Stud. cerc. fiziologie, **1**, 1968, p. 63.
2. Ștefănescu, P. N. Teză de doctorat, Inst. politehnic-Iași, Facultatea de chimie ind., 1968.
3. Ștefănescu, P. N. Despre acțiunea serotoniei și a unor derivați sintetici. Masa rotundă a Academiei Republicii Socialiste România din 26.V.1967, București.
4. Ștefănescu, P. N. În: Rev. de chimie nr. 8, 1968.
5. Bischler, A. și Brion, H. În: Ber., **25**, p. 1 892, 2 860.
6. Bischler, A. și Frieman, J. În: Ber., **26**, p. 1 336, 1 893.
7. Lenzi Jeanne. Teză de doctorat, Facultatea de chimie a Univ. din Paris, 1962.
8. Reutov, O. A. Probleme teoretice ale chimiei organice, București, Editura Academiei R.P.R., 1964.
9. Hopkins, I. și Cole, A. În: Chem. Zentr., p. 1 903, 1 011.
10. Nelson, R. și Seefeld, R. L. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 5 957.
11. Savel, I. Strandmann, M. și Cohen, M. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 881.
12. Sauterey, R. În: Comptes Rendues, 1949, p. 229–884.
13. Hughes, E. D. și Ingold, C. K. În: J. Chem. Soc. London, 1933, p. 251.
14. Fischer, E. și Schmidt, T. În: Ber., **21**, 1888, p. 1071.
15. Brown, F. și Mann, F. G. În: J. Chem. Soc., 1948, p. 847.
16. Crowether, H. F., Mann, F. G. și Purdie, D. În: J. Chem. Soc., 1943, p. 58.
17. Terentiev, A. P. și Preobrajenskaya, M. N. În: Doklady Akad. Nauk, U.R.S.S., 1957, p. 114–560.

* Experimentările farmacologice au fost efectuate de dr. M. Cîrstea.

* Dr. Lidia Pascalov Stoenescu, doctor în științele medicale.

REVISTA RASSEGNA CHIMICA

SE PUBLICĂ LA 2 LUNI

Se ocupă în principal de problemele științifice și practice privind produsele care au legătură cu chimia alimentară, chimia analitică, chimia agrară, chimia industrială și tot ceea ce privește în general, bunurile de consum.

Costul unui abonament pentru străinătate, £ 8000

Direcțiunea: 00136 ROMA — Viale Tito Livio, 19

Editura:

TECNINDUSTRIA EDITRICE: 00193 — ROMA, Via Crescenzio, 43

I. Peteu

DISTILAREA ÎN PROCESUL DE FABRICAȚIE AL SODEI

Scopul distilării în industria sodei este recuperarea amoniacului din soluțiile formate în procesul de fabricație, în special în timpul operației de carbonatare. Natura și caracteristicile acestor soluții sînt date în tabela 1.

Distilarea ca operație tehnologică se desfășoară într-o instalație a cărei schemă este redată în figura 1.

În soluțiile care intră la distilare, amoniacul se află sub formă labilă, ca:

$$NH_3—NH_4OH—NH_4HCO_3—(NH_4)_2CO_3,$$

și sub formă stabilă, ca NH_4Cl și $(NH_4)_2SO_4$. Indiferent sub ce formă se află în aceste soluții, amoniacul este separat în formă gazoasă prin procesul de distilare complex ce se aplică.

Din punctul de vedere termodinamic și al stabilității termice a combinațiilor amoniacului se disting următoarele:

La încălzirea leșiei de filtru pînă la 35—40°C, bicarbonatul de amoniu se descompune:

$$\underset{\text{soluție}}{2NH_4HCO_3} \rightarrow \underset{\text{soluție}}{(NH_4)_2CO_3} + \underset{\text{gaz}}{CO_2} + \underset{\text{lichid}}{H_2O} — 57 \text{ kcal/kg } NH_4HCO_3.$$

Pe măsură ce soluția se încălzește, la 65—70°C, începe descompunerea carbonatului de amoniu:

$$\underset{\text{soluție}}{(NH_4)_2CO_3} \rightarrow \underset{\text{soluție}}{2NH_3} + \underset{\text{gaz}}{CO_2} + \underset{\text{lichid}}{H_2O} — 242 \text{ kcal/kg } (NH_4)_2CO_3.$$

Bicarbonatul de amoniu rămas ca atare în soluție se disociază direct în amoniac și bioxid de carbon:

$$\underset{\text{soluție}}{NH_4HCO_3} \rightarrow \underset{\text{soluție}}{NH_3} + \underset{\text{gaz}}{CO_2} + \underset{\text{lichid}}{H_2O} — 198 \text{ kcal/kg } NH_4HCO_3.$$

Pentru eliberarea amoniacului din combinațiile stabile, leșia de filtru încălzită și liberată de amoniacul din combinațiile labile, este tratată cu lapte de var. Viteza de descompunere a combinațiilor stabile este dependentă de viteza de hidratare și dizolvare a oxidului de calciu. Reacția ionică decurge repede, dizolvarea oxidului de calciu însă are loc lent și ea este aceea care determină reacția în totalitatea ei:

$$\underset{\text{solid}}{CaO} \rightleftarrows \underset{\text{soluție}}{CaO} \rightleftarrows Ca^{2+} + 2(OH)^-$$

$$Ca^{2+} + 2(OH)^- + 2NH_4^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2NH_4OH.$$

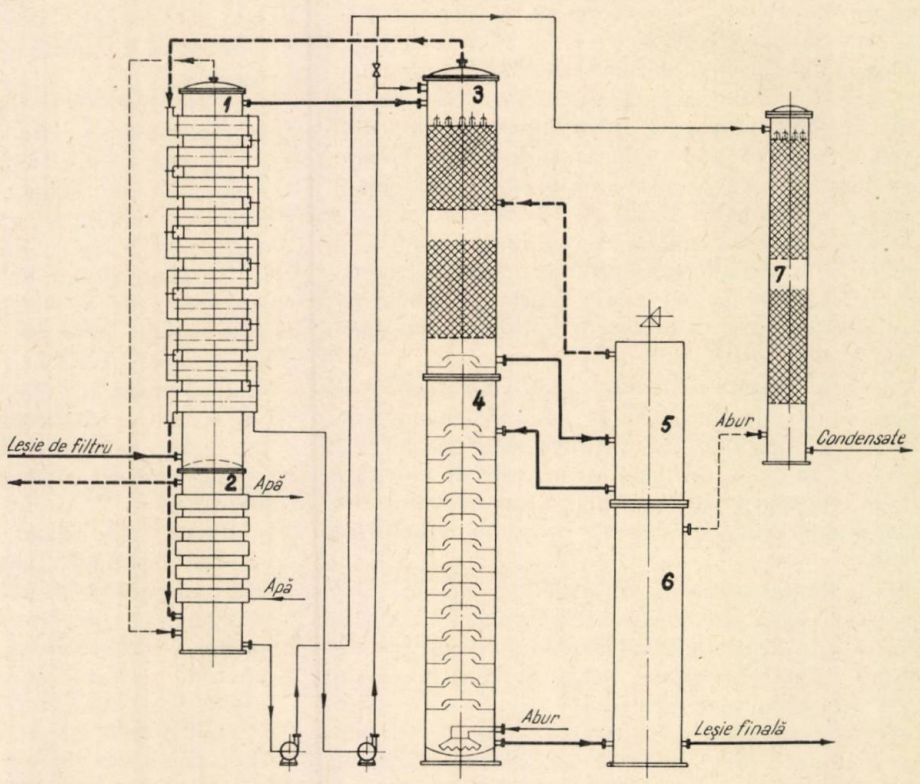


Fig. 1. Schema instalației de distilare:
1 — preîncălzitor de leșie;
2 — răcitor de gaze;
3 — încălzitor;
4 — distilator;
5 — amestecător cu lapte de var;
6 — detentor;
7 — distilator de condensate.

Pentru ca varul să poată reacționa cu clorura și sulfatul de amoniu, trebuie să i se asigure un timp de contact destul de îndelungat cu leșia de filtru. În acest scop, înainte de a fi introdusă în distilator leșia de filtru dezamonizată la o temperatură de 85—95°C este amestecată cu laptele de var într-un vas cu agitator. În felul acesta în distilator intră un lichid care nu mai conține aproape de loc amoniac legat.

Amoniacul liberat din combinațiile labile, cît și din cele stabile rămîne în soluție, iar distilarea acestuia din lichid necesită un consum considerabil de căldură.

$$\underset{\text{soluție}}{NH_3} \rightarrow \underset{\text{gaz}}{NH_3} - 490 \text{ kcal/kg } NH_3$$

Distilarea amoniacului în procesul de fabricare a sodei — din leșia de filtru — este un exemplu de separare a unui amestec binar de substanțe practic miscibile în orice proporție. După legea fazelor, sistemul are două grade de libertate, deci este bivariant. Viteza și gradul de eliminare a amoniacului din soluție depind de temperatură, presiune și compoziția lichidului. Menținerea neschimbată a oricărora din cei trei factori determină sistemul în totalitatea lui. De obicei, la funcționarea distilatorului se mențin — pe cît posibil constant — doi factori, temperatura și compoziția soluției.

Se știe că, o dată cu creșterea temperaturii, solubilitatea amoniacului scade, la 100°C ea este însă mai mare decît concentrația reală a amoniacului în lichidul de la distilare. Din aceste motive eliminarea totală a amoniacului din leșia de filtru, numai prin încălzire, nu este posibilă, chiar la o temperatură mai mare. Îndepărtarea completă se poate obține numai prin antrenarea cu un curent de abur, aer sau alte gaze inerte, care trebuie însă să fie uscate pentru a se evita diluarea soluției.

O dată cu creșterea presiunii, solubilitatea amoniacului crește și posibilitatea de a-l elimina scade. Se știe că în condiții obișnuite solubilitatea amoniacului în apă se abate foarte mult de la legea lui Henry. Acest lucru se explică prin faptul că cea mai mare cantitate de amoniac se află sub formă de hidroxid de amoniu (cu grad mic de disociere electrolitică) și numai 3,5—7% se află sub formă de amoniac dizolvat fizic (nelegat chimic cu apa). Legea lui Henry se poate aplica numai cantității de amoniac aflate sub formă de NH_3 solvit.

La o temperatură peste 80°C, hidroxidul de amoniu se descompune în întregime și solubilitatea amoniacului crește proporțional cu presiunea sa parțială de vapori. În cazul distilării în procesul de fabricare a sodei, îndepărtarea completă a amoniacului din soluție este facilitată de prezența excesului de hidroxid de calciu.

În totalitate, operația de distilare a amoniacului în industria sodei este complicată prin reacția chimică dintre clorura de amoniu și hidroxidul de calciu, care modifică echilibrul dintre lichid și faza gazoasă.

De asemenea, este necesar ca lichidul care intră în vasul de amestecare cu lapte de var să nu mai conțină amoniac liber și în special bioxid de carbon, care ar mări conținutul de material solid prin formarea carbonatului de calciu, ce ar favoriza înfundarea coloanei de distilare.

S-a constatat că, deasupra soluțiilor care conțin clorură de calciu, presiunea vaporilor de amoniac scade din cauza formării unor complecși ai clorurii de calciu cu amoniacul:

$$2CaCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O \text{ și } 2CaCl_2 \cdot 2NH_3.$$

Pe de altă parte, s-a constatat că o creștere a conținutului de clorură de sodiu în soluție micșorează presiunea de vapori a amoniacului la 85°C, dar o mărește la 95°C în comparație cu presiunea amoniacului deasupra soluțiilor cu un conținut mai mic de clorură de sodiu. Fenomenul invers are loc la presiunea vaporilor de apă. Această abatere s-ar putea explica prin faptul că mărirea concentrației de clorură de sodiu în soluție produce o micșorare a gradului de disociere al clorurii de calciu, o intensificare a formării complecșilor clorurii de calciu cu amoniacul, ceea ce conduce la o scădere a presiunii vaporilor de amoniac la 85°C ($2CaCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$). În cazul ridicării temperaturii la 95°C și eventual mai sus, se diminuează formarea complecșilor, ceea ce conduce la ridicarea presiunii vaporilor de amoniac o dată cu creșterea concentrației sărurilor dizolvate ($2CaCl_2 \cdot 2NH_3$).

Creșterea presiunii vaporilor de apă deasupra soluțiilor de clorură de calciu care conțin amoniac se explică prin faptul că amoniacul dizlocuiește apa din complecșii cu clorură de calciu.

★

Distilatorul este un aparat cu barbotare avînd un diametru de 2,8—3,0 m, format din 12—13 pasete cu cîte un singur clopot.

Acest număr de talere permite ca procesul tehnologic să se desfășoare cu pierderi minime de amoniac. Totodată, conținutul de vapori de apă din gazul care iese din distilator este suficient pentru a se asigura eliminarea completă a bioxidului de carbon în preîncălzitor.

Cele două inele superioare ale aparatului servesc ca separatoare de stropi.

Paseta are formă de jgheab, în scopul micșorării volumului de lichid și a timpului de staționare, pentru a se obține un precipitat afînat și fluid de $CaSO_4 \cdot 1/2\ H_2O$.

În mod normal, lichidul care intră în distilator are un volum de 8—9,5 m^3/t sodă, iar concentrația în clor variază între 60 și 65 DN/20. Lichidul conține 2—4 DN/20 CaO în exces, necesar atît pentru accelerarea reacției de descompunere a clorurii de amoniu, cît și pentru eliminarea completă a amoniacului în distilator. În timpul cît lichidul stă în amestecătorul cu lapte de var, se degajă pînă la 20% din cantitatea de amoniac și, ca urmare, titrul în amoniac scade la 30—35 DN/20, iar temperatura cu 5—6°C.

În vederea unei funcționări normale a distilatorului este necesară o încărcare suficient de mare pentru a se asigura: agitarea intensă a materialelor de pe talere și în deversoare, introducerea lichidului cu un conținut uniform de amoniac, un exces normal de var și o presiune constantă a vaporilor.

Indicii normali ai regimului tehnologic al distilatorului depind de presiunea stabilită în aparat și sînt indicați în tabela 1.

Tabela 1

DATE TEHNICE

A. *Lichidul la intrarea în distilator*

Parametri	Aparat lucrînd	
	sub presiune	sub vid
Gr. specifică	1 104,3	1 110
Cl^-, DN/20	60,8	59,1
Alcalinitate totală, DN/20	54,0	39,1
NH_3 total DN/20	54,1	38,3
Temperatură, °C	89	72
Volum, m^3/t	8,79	8,87
NH_3, g/l	45,9	32,6

B. *Lichidul la ieşirea din distilator*

Gr. specifică	1 126,6	1 123
Cl^- DN/20	60,5	57,5
SO_4 DN/20	0,30	0,17
OH DN/20	0,36	0,83
Ca^{2+} DN/20	44,36	43,50
Na^+ DN/20	16,80	15
NH_3^+ DN/20	0,08	0,007
Temp. lichid, °C	111	98
Temp. gaz, °C	97	84
Volum, m^3/t	8,84	9,01
Presiunea vîrf, mm Hg	846	494
Presiune bază, mm Hg	1 100	646
Consum aburi, kg/t	1 662	1 884
Pres. aburi, mm Hg	1 270	649
NaCl 16,8 DN/20=	49,1 g/l	15,5 DN/20= 45,31 g/l
$CaCl_2$ 43,7 DN/20=	121,3 g/l	42,5 DN/20=117,90 g/l
$Ca(OH)_2$ 0,36 DN/20=	0,67 g/l	0,83 DN/20= 1,54 g/l
$CaSO_4$ 0,30 DN/20=	1,02 g/l	0,17 DN/20= 0,58 g/l
NH_3 0,08 DN/20=	0,07 g/l	0,01 DN/20= 0,008 g/l

C. *Suspensii*

CaO DN/20	6,40	2,00
$CaCO_3$ DN/20	1,83	3,20
$CaSO_4$ DN/20	0,32	0,27
$Ca(OH)_2$ g/l	11,85	3,70
$CaCO_3$ g/l	4,58	8,01
$CaSO_4$ g/l	1,09	0,92

În tabelele 2 şi 3 sînt date bilanţurile de materiale şi termice a două aparate de distilare lucrînd sub presiune şi sub vid.

În tabela 4 sînt redaţi indicatorii de funcţionare ai distilatorului pentru cele două cazuri, presiune şi vid.

În tabelele 5, 6, 7, 8, 9 sînt date: eliminarea amoniacului pe talerele distilatorului, variaţia conţinutului caloric al fluidelor din distilator, precum şi regimul de funcţionare al distilatorului.

Din tabelele 4, 5 şi 7 se vede că, în cazul cînd aparatul lucrează sub vid, din cele 1 662 kg de abur introduse se condensează 655 kg, respectiv 39,4%, pentru eliminarea a 402 kg de amoniac. În cazul cînd aparatul lucrează sub vid, din cele 1 884 kg de abur introduse se condensează numai 549 kg, respectiv 29,1 %, şi se îndepărtează circa 288 kg de amoniac.

Se poate constata că, în cazul cînd aparatul lucrează sub presiune, se obţin 0,6 kg de amoniac la 1 kg de abur, pe cîtă vreme cînd se lucrează sub vid, se obţin numai 0,5 kg de amoniac la 1 kg de abur.

Cu toată cantitatea mare de vapori de apă care condensează, volumul lichidului nu se modifică

Tabela 2

BILANŢUL DE MATERIALE AL DISTILATORULUI LUCRÎND SUB PRESIUNE, kg/t

	NaCl	NH_3	$CaCl_2$	$CaSO_3$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	H_2O	Total
Intrare:								
Cu lichidul 434	403	1 072	9	6	—	7 782	9 706	
Cu precipitatul —	—	—	10	150	38	—	153	
Cu aburul —	—	—	—	—	—	1 662	1 662	
Total: 434	403	1 072	19	111	38	9 444	11 521	
Ieşire:								
Cu lichidul 434	1	1 072	9	6	—	8 437	9 959	
Cu precipitatul —	—	—	10	105	38	—	153	
Cu aburul —	402	—	—	—	—	1 007	1 409	

BILANŢUL TERMIC AL DISTILATORULUI, mii kcal/t

	kg/t	°C	C. sp.	mii kcal/t
Intrare:				
Cu lichidul limpede	9 706	89	0,814	703,2
Cu precipitatul	153	89	0,251	3,4
Cu aburul	1 662	115	644	1 070,3
				1 776,9
Ieşire:				
Cu lichidul limpede	9 959	111	0,814	899,8
Cu precipitatul	153	111	0,251	4,3
Cu vapori de apă	1 007	97	638	642,5
Cu vapori de amoniac	402	97	0,520	20,3
Pt. degajarea amoniacului	402	—	500	201,0
Pierderi termice	—	—	—	9,0

substanţial (circa 3—5%), rămînînd între 8,0 şi 9,5 m^3/t sodă. Temperatura lichidului creşte însă cu 15—20°C, ajungînd la 105—113°C.

Din cantitatea de căldură introdusă cu aburul 1 070,3 mii kcal/t, respectiv 1 213,3 mii kcal/t, căldura de condensare a vaporilor de apă este 427,8 mii kcal într-un caz, respectiv 40% şi 368,2 mii kcal într-alt caz, respectiv 30,3%.

Din această cantitate se consumă 221,3 mii kcal, respectiv 51,7% sau 152,6 mii kcal, respectiv 41,4%, pentru îndepărtarea amoniacului.

Din cauza consumului apreciabil de căldură pentru evaporarea amoniacului, temperatura lichidului din pasetele superioare se ridică foarte puţin. În aceste pasete se observă însă un decalaj între temperatura lichidului şi temperatura vaporilor.

În practică se recomandă un consum de abur de 260—270 kg pentru 1 m^3 de leşie de filtru. O reducere exagerată duce la o creştere inadmisibilă a pierderilor de bioxid de carbon şi amoniac.

Figurile 2 şi 3 prezintă evoluţia parametrilor tehnologici pe înălţimea distilatorului. Mersul eliminării amoniacului exprimat prin diagrama $X — Y$ scoate în evidenţă curba de echilibru şi linia de operaţie a procesului de distilare. În general, curba de echilibru coincide aproape cu curba teoretică de echilibru. Eventualele abateri trebuie puse pe seama erorilor la luarea şi analiza probelor.

Cea mai mare parte a amoniacului conţinut în lichidul care intră în distilator se elimină în cele 3—4

Tabela 3

BILANȚUL DE MATERIALE AL DISTILATORULUI LUCRÎND SUB VID, kg/t

	NaCl	NH_3	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	H_2O	Total
Intrare:								
Cu lichidul	408	289	1 061	5	14	—	8 069	9 846
Cu precipitatul	—	—	—	8	33	72	—	113
Cu aburul	—	—	—	—	—	—	1 884	1 884
Total:	408	289	1 061	13	47	72	9 953	11 843
Ieşire:								
Cu lichidul	408	1	1 061	5	14	—	8 618	10 107
Cu precipitatul	—	—	—	8	33	72	—	113
Cu aburul	—	288	—	—	—	—	1 335	1 623

BILANȚUL TERMIC AL DISTILATORULUI, mii kcal/t

	kg/t	°C	*C*.Sp.	mii kcal/t
Intrare:				
Cu lichidul limpede	9 846	72	0,814	577,1
Cu precipitatul	113	72	0,250	2,0
Cu aburul	1 884	114	644	1 213,3
Total:				1 792,4
Ieşire:				
Cu lichidul clar	10 107		0,814	789,8
Cu precipitatul	113	96	0,250	2,8
Cu vapori de apă	1 335	96	633	845,1
Cu vapori de amoniac	288	84	0,520	12,6
Pentru degajarea amoniacului	280	84	500	140,0
Pierderi termice				2,1

pasete superioare — circa 70—80% din cantitatea de amoniac.

Pasetele inferioare servesc pentru eliminarea urmelor de amoniac, a cărui concentrație scade pînă la 0,03—0,05 DN/20. Aceste pasete constituie de fapt un tampon pentru variațiile de sarcină ale aparatului.

Lichidul care iese din distilator conține de obicei: 40—45 DN/20 clorură de calciu, 16—23 DN/20 clorură de sodiu și circa 0,3 DN/20 sulfat de sodiu. În afară de aceste substanțe solvite, soluția care părăsește distilatorul conține substanțe solide în suspensie, formate din oxid, sulfat și carbonat de calciu în cantități de circa 30 kg/m³.

Factorii principali care determină eficacitatea funcționării distilatorului cu barbotare sînt: sarcina aparatului în raport cu gazele și cu lichidul; înălțimea compartimentului, lungimea liniei de barbotare, adîncimea barbotajului, gradul de amestecare a

Tabela 4

INDICII DE FUNCȚIONARE AI DISTILATORULUI

	Simbol	Unitatea de măsură	Presiune		Vid	
			intrare	ieşire	intrare	ieşire
Lichidul						
Cantitate totală	*L*	kg/t	9 706	9 959	9 846	10 107
$H_2O + NH_3$			8 185	8 438	8 358	8 619
din care: H_2O			7 782	8 437	8 069	8 618
NH_3			403	1	289	1
Concentrația amoniacului	*X*	% gr.	4,92	0,007	3,46	0,008
Concentrația amoniacului		DN/20	54,0	0,008	38,3	0,007
Temperatura	*t*	°C	89	111	72	98
Conținutul caloric		mii kcal	706,6	904,1	579,1	792,6
Căldura specifică	*j*	kcal/kg	86,3	107,1	69,3	71,9
Vaporii						
Cantitate totală	*G*	kg/t	1 662	1 409	1 884	1 623
din care: H_2O			1 662	1 007	1 884	1 335
NH_3			0	402	0	288
Concentrația amoniacului	*Y*	% gr.	0	28,6	0	17,8
Temperatura	*t*	°C	115	97	114	84
Conținutul caloric		mii kcal	1 070,3	863,8	1 213,3	997,7
Căldura specifică	*i*	kcal/kg	644	613	644	614,7

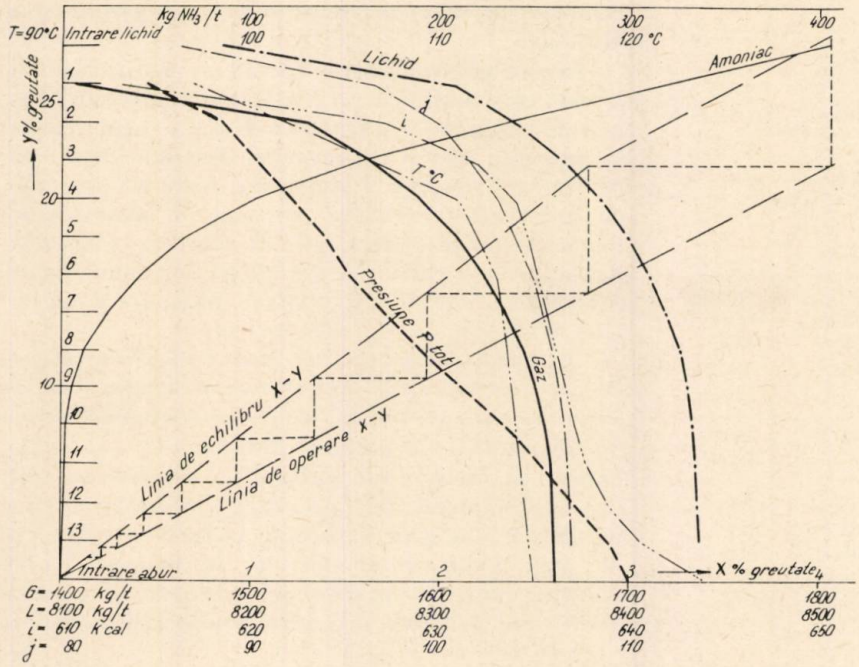


Fig. 2. Diagrama distilatorului lucrînd sub presiune.

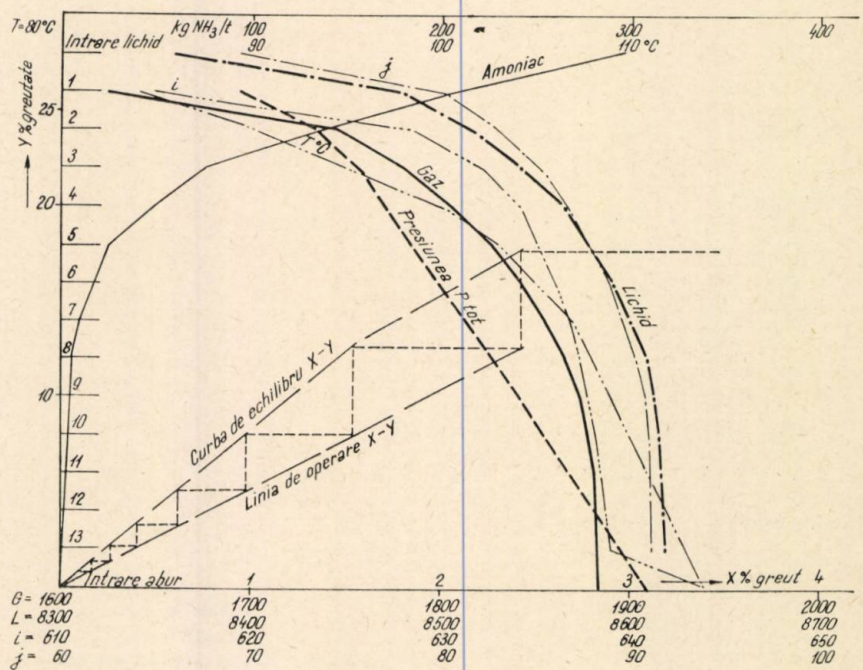


Fig. 3. Diagrama distilatorului lucrînd sub vid.

Tabela 5 (sub presiune)

ELIMINAREA AMONIACULUI PE PASETELE DISTILATORULUI

Nr. pasetei	G, kg/t	L, kg/t	NH_3 DN/20	NH_3, kg/t	X, % gr.	Y, % gr.	Îndepărtarea amoniacului
Intrare lichid	—	8 185	54,0	403	4,92	—	—
1	1 409	8 306	45,2	338	4,07	28,6	16,1 %
2	1 530	8 341	31,2	233	2,79	21,9	42,2 %
3	1 565	8 366	20,9	156	1,86	14,8	61,3 %
4	1 590	8 386	13,8	103	1,23	9,82	74,4 %
5	1 610	8 400	9,0	67	0,80	6,42	83,4 %
6	1 624	8 412	5,6	42	0,50	4,15	89,5 %
7	1 636	8 421	3,2	24	0,29	2,55	94,0 %
8	1 645	8 428	1,7	13	0,15	1,51	96,8 %
9	1 652	8 432	0,8	6	0,07	0,78	98,5 %
10	1 656	8 435	0,4	3	0,035	0,36	99,3 %
11	1 659	8 436	0,13	1	0,011	0,18	99,8 %
12	1 660	8 437	0,010	0,8	0,009	0,06	
13	1 661	8 438	0,008	0,6	0,007	0,05	
Intrare abur	1 662	—	—	—	—	—	

Tabela 6

(sub presiune)

VARIAȚIA CONȚINUTULUI CALORIC

Nr. pasetei	Conținut caloric		Temperatură, °C	Pierderi, Q Kcal	Conținut caloric total, mii kcal	
	vapori, i	lichid, j			lichid	vapori
Intrare lichid	—	86,3	—	—	706,6	—
1	613,0	96,6	97,0	10	802,4	863,8
2	627,2	99,7	102,0	20	831,6	959,6
3	631,8	101,7	106,5	40	850,8	988,8
4	634,0	103,1	111	60	864,6	1 008,1
5	634,7	104,0	112	80	873,6	1 021,9
6	634,9	104,9	113	100	882,4	1 031,0
7	635,7	105,6	—	130	889,3	1 039,9
8	636,4	106,1	113,5	220	894,2	1 046,9
9	636,8	106,4	—	380	897,2	1 052,1
10	637,3	106,6	114	620	899,2	1 055,4
11	637,8	106,8	—	960	900,9	1 058,0
12	639,0	107,0	114,5	1 680	902,6	1 060,8
13	640,7	107,1	—	4 700	904,1	1 064,3
Intrare abur	644,0	—	115,0	—	—	1 070,3

lichidului pe taler, greutatea specifică a gazului și a lichidului.

Experiența exploatării aparatelor de distilare a arătat: capacitatea de producție a acestora este limitată de viteza pe care curentul de gaz o poate realiza în secțiunea liberă a aparatului. Această viteză este de 1,6—1,7 m/s. La o viteză mai mare a curentului de gaz scade gradul de eliminare a amoniacului. Faptul se poate explica printr-o scurtare a timpului de staționare a gazelor în aparat, printr-o intensificare a antrenării stropilor și printr-o micșorare a suprafeței relative a schimbului de masă.

În cazul unei creșteri și mai mari a vitezei curentului de gaz apar dificultăți la scurgerea lichidului, coloana „se agață" și aparatul nu mai poate funcționa normal.

Eficacitatea funcționării distilatorului este influențată de multe din elementele componente ale regimului hidraulic de funcționare a talerelor. O dată cu creșterea adîncimii fizice de barbotare de la 0 la 40 mm, randamentul talerului se mărește vizibil datorită creșterii suprafeței și a timpului de contact pentru gaz și lichid. O creștere considerabilă a adîn-

Tabela 7

(vid)

ELIMINAREA AMONIACULUI PE PASETELE DISTILATORULUI

Nr. pasetei	G, kg/t	L, kg/t	NH_3		X, % gr.	Y, % gr.	Îndepărtarea amoniacului
			DN/20	kg/t			
Intrare lichid	—	8 358	38,3	289	3,46	—	—
1	1 623	8 480	27,2	205	2,42	17,8	29%
2	1 745	8 516	15,5	135	1,53	12,6	53%
3	1 781	8 542	9,2	75	0,88	7,6	74%
4	1 807	8 563	5,5	48	0,60	4,8	83%
5	1 828	8 578	3,4	24	0,28	2,6	92%
6	1 843	8 591	1,8	14	0,16	1,5	95%
7	1 856	8 601	1,2	9	0,10	0,75	97%
8	1 866	8 609	0,7	5	0,06	0,50	98%
9	1 874	8 613	0,38	3	0,035	0,27	99%
10	1 878	8 616	0,19	1,5	0,017	0,16	99,5%
11	1 881	8 617	0,13	1	0,011	0,08	99,7%
12	1 882	8 618	0,01	0,8	0,009	0,05	—
13	1 883	8 619	0,007	0,7	0,008	0,04	—
Intrare abur	1 884	—	—	—	—	—	—

Tabela 8

(vid)

VARIAȚIA CONȚINUTULUI CALORIC

Nr. pasetei	Conținut caloric		Temperatură, °C	Pierderi, Q kcal	Conținut caloric total mii kcal	
	vapori, i	lichid, j			lichid	vapori
Intrare lichid	—	69,3	—	—	579,1	—
1	614,7	79,9	84	—	678,0	997,7
2	628,4	83,1	90	—	707,3	1 096,6
3	632,2	85,2	95	10	727,4	1 125,9
4	634,3	86,7	100	10	742,5	1 146,0
5	635,2	87,9	103	10	753,9	1 161,1
6	636,2	88,9	106	20	763,4	1 172,5
7	636,9	89,6	107	20	770,9	1 182,1
8	637,5	90,3	108	20	777,5	1 189,6
9	637,9	90,7	109	40	780,9	1 196,2
10	638,2	91,1	110	90	784,7	1 199,7
11	638,4	91,2	111	250	786,2	1 202,5
12	638,5	91,5	112	430	788,5	1 204,3
13	639,0	91,9	113	1 200	792,6	1 207,0
Intrare abur	644,0	—	114	—	—	1 213,3

Tabela 9

REGIMUL DE FUNCȚIONARE AL DISTILATORULUI

Numărul pasetei	Presiune			Vid		
	P, total mmHg	P, NH_3 mmHg	P H_2O, ata	P_{total} mmHg	P_{NH_3} mmHg	P_{H_2O}, ata
Intrare lichid paseta						
1	846	242	604	494	88	406
2	886	196	690	533	62	471
3	908	134	774	555	37	518
4	924	91	833	570	22	548
5	939	60	879	585	13	572
6	952	39	913	600	8	592
7	971	25	946	613	4,6	608,4
8	991	15	976	627	3,1	623,9
9	1 012	8	1 006	641	1,7	639,3
10	1 034	4	1 030	655	1,0	654,0
11	1 053	2	1 051	668	0,5	667,5
12	1 071	0,6	1 070,4	682	0,3	681,7
13	1 090	0,4	1 089,6	697	0,3	696,7
Intrare abur	1 100	0	1 100	698	0	698,0

cimii de barbotaj produce pulsații la curentul de gaz și nu aduce foloase, intensifică antrenarea de stropi și mărește rezistența hidraulică a aparatului. La o adîncime de barbotaj prea mică, o parte a gazelor scapă pe sub marginea clopotului, ocolind lichidul, în special în acele cazuri cînd această margine nu este netedă sau cînd clopotul nu este așezat perfect orizontal. La micșorarea adîncimii fizice de barbotaj pînă la zero, adică în cazul unui contact între faze doar pe suprafața lichidului, randamentul talerului scade brusc și în același timp crește în mod corespunzător consumul de abur necesar distilării.

Intensitatea schimbului de masă și de căldură între lichid și gaz se realizează mai ales în zona spumei și a stropilor, unde suprafața de contact între gaz și lichid este mai dezvoltată.

Pentru a se evita intensificarea antrenării stropilor și micșorarea timpului de contact dintre gaz și lichid, mărirea sarcinii de gaz trebuie să fie însoțită de o mărire a înălțimii compartimentului.

De remarcat că atunci cînd se lucrează sub presiune, viteza gazelor trebuie să fie mai mică decît în cazul cînd se lucrează în vid.

În practica modernă, aparatele de distilare lucrează cu o sarcină Vg/L (Vg = volumul gazului, în m^3; L = cantitatea de lichid, în kg/t), situată în limitele 1,4—1,7, care însă nu este o sarcină limită.

O premisă importantă pentru buna funcționare a distilării o constituie realizarea unei antrenări minime a stropilor de lichid de către curentul de gaz care trece din compartiment în compartiment. În cazul unei antrenări intense de stropi, se dereglează funcționarea normală a distilatorului din cauza micșorării diferenței de concentrație a amoniacului între compartimentele învecinate. Ca urmare, se produce o umplere excesivă a compartimentului cu lichid datorită faptului că deversoarele nu mai reușesc să asigure scurgerea curentului de lichid; concomitent crește brusc rezistența hidraulică a aparatului.

Influența negativă a antrenării stropilor se manifestă cu atît mai intens, cu cît este mai mare concentrația în amoniac a lichidului.

Intensitatea antrenării stropilor depinde de sarcina de gaz, de proprietățile fizice ale lichidului și ale gazului, de înălțimea compartimentului de barbotare și de forma pasetei. O dată cu creșterea încărcării cu gaz a aparatului se intensifică treptat antrenarea stropilor pînă la punctul critic, cînd coloana de lichid "se atîrnă".

Se remarcă faptul că antrenarea stropilor se intensifică rapid o dată cu mărirea adîncimii de barbotare și cu micșorarea înălțimii compartimentului de barbotaj.

Antrenarea scade o dată cu micșorarea densității gazului sau o dată cu creșterea densității lichidului.

În distilatoarele din industria sodei, antrenarea stropilor atinge 12—18% din cantitatea de lichid.

Presiunea din aparat influențează funcționarea talerului în măsura în care influențează densitatea gazului. O dată cu creșterea presiunii se mărește însă considerabil capacitatea de producție a aparatelor de distilare.

Efectul maxim al distilării se atinge cînd lichidul curge pe toate talerele în aceeași direcție, iar drumul de mișcare este prelungit la maximum.

Sarcina pe distilator, care poate fi realizată în uzinele de sodă, este de 17—18 m^3 leșie de filtru pe oră pentru 1 m^2 secțiune liberă a distilatorului.

Față de cele arătate, pentru buna funcționare a distilației în ansamblul ei, este obligatorie respectarea riguroasă a normelor stabilite pentru regimul tehnologic al procesului. La ieșirea din încălzitor, conținutul în CO_2 să nu depășească 1 DN/20; temperatura la intrarea în distilator trebuie să aibă o valoare între 90 și 93°C; conținutul în amoniac total 44—48 DN/20, iar alcalinitatea totală 20—23 DN/20. Excesul de var la ieșirea din amestecătorul cu lapte de var trebuie să fie cuprins între 2 și 3,5 DN/20. Pentru realizarea unui regim stabil, încărcarea elementului în privința aburului și a lichidelor se menține la un nivel cît mai uniform. În acest scop este necesar ca lichidul de la filtre și condensatele amoniacale să intre în mod uniform și să nu existe întreruperi în alimentarea cu abur, cu energie electrică, apă și materiale auxiliare. Oscilațiile în cantitățile de lichide care intră la distilare trebuie să se egaleze pe seama capacității tampon a rezervoarelor.

Bibliografie

1. Peteu, I. Tehnologia sodei și a produselor sodice. București, Editura de stat didactică și pedagogică, 1960.
2. Peteu, I. și Dumitriu, N. Manufacture of Soda. București, Editura de stat didactică și pedagogică, 1967.
3. Mikulin, G. I. și Poliakov, I. K. Distilația v Proizvodstve Sodii. Leningrad, Gozhimizdat, 1956.
4. Grycza, E. Technologia Sody Amoniakalney. Warszawa, Pzinskowowe Wydawickwa Techniczne, 1950.
5. Cornov, V. F. Proizvodstvo Kaliținirovaniiu Sodii. Moskva, Goshimizdat, 1956.
6. Zelikin, M. B. etc. Proizvodstvo Kaliținirovaniiu Sodii. Moskva, Goshimizdat, 1959.

△ △ △

I. Burche şi S. Chisăliţă

STRUCTURA NEGRULUI DE FUM ŞI EFECTUL SĂU ASUPRA PROPRIETĂŢILOR FIZICO-MECANICE ALE VULCANIZATELOR

Din studiul diverselor tipuri de negru de fum la microscopul electronic s-a observat în toate cazurile existenţa unor lanţuri de diverse lungimi, constituite din mai multe particule asociate. Această proprietate a particulelor de negru de fum de a se asocia în lanţuri a fost denumită de către mulţi cercetători „structură", în vederea simplificării terminologiei. În orice caz nu trebuie confundat acest termen cu structura fundamentală a negrului de fum, care este de natură cristalografică şi se referă la modul de aranjare a atomilor de carbon în interiorul particulei. Din acelaşi motiv enunţat şi în cadrul acestui articol se convine a se utiliza termenul de structură în toate cazurile în care se referă la fenomenul de asociere a mai multor particule sub formă de lanţuri. Structura negrului de fum ia naştere în flacără, într-un timp de reacţie care nu depăşeşte cîteva microsecunde [1]. Rezistenţa acestor unităţi structurale este corelată cu dimensiunea particulelor individuale. Cu cît dimensiunea particulelor dintr-o unitate structurală este mai mare, cu atît timpul lor de şedere în zona de reacţie a fost mai lung, şi în consecinţă, cu atît va fi mai mare probabilitatea de contopire a particulelor şi de dezvoltare a unei structuri puternice. Din contră, particulele foarte fine obţinute înainte de întreruperea reacţiilor de formare a negrului de fum vor fi mai slab legate şi o parte din acest material fin poate fi aglomerat numai mecanic. O imagine asupra diferenţei dintre sorturile de negru de fum cu structură normală şi cele cu structură înaltă este dată în figura 1.

O structură puternic dezvoltată este caracteristică pentru tipurile de negru de fum obţinute prin procedeul furnalelor, prin arderea incompletă a uleiurilor cu conţinut înalt de aromatice, precum şi a celor obţinute prin cracarea acetilenei. La fabricarea negrului de fum prin procedeul de contact, structura este mai redusă, indiferent de conţinutul eventual de aromatice în cazul cînd se utilizează un amestec de combustibil de vapori şi gaze naturale.

Prin fabricarea negrului de fum termic din gaze naturale se obţin, de asemenea, tipuri de negru de fum cu structuri relativ reduse. Din punct de vedere practic, structura negrului de fum a fost una din proprietăţile cele mai grele de modificat într-o instalaţie industrială, aceasta fiind aproape complet prestabilă de tipul reactorului şi în mică măsură, de tipul de combustibil utilizat [2, 3, 4, 5 şi 6].

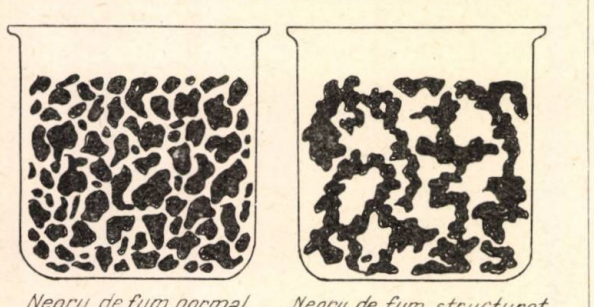


Fig. 1.

În ultima vreme s-au pus la punct procedee de fabricaţie prin care s-a reuşit ca structura să fie variată într-un interval foarte larg, prin modificarea raportului între reactanţi sau prin alte modificări tehnologice.

Diferenţe mari în structura negrului de fum pot fi observate cu uşurinţă la microscopul electronic. Tipurile de negru de fum cu structură înaltă apar sub forma unor lanţuri ramificate, conţinînd un număr mare de particule individuale [7]. În interiorul unei unităţi structurale individuale, toate particulele par să aibă dimensiuni foarte apropiate, ceea ce confirmă ipoteza că acestea s-au aglomerat şi au continuat să crească în acelaşi timp. Aceste lanţuri au o rezistenţă mecanică mare, confirmată de prezenţa lor în compoziţiile de cauciuc în care ele sînt supuse la eforturi mecanice de forfecare mari în timpul procesului de malaxare. Această ipoteză este confirmată şi de alţi cercetători, care afirmă că structura negrului de fum se prezintă sub două aspecte:

— structura persistentă a particulelor unite în lanţuri în timpul formării negrului de fum;

— structura trecătoare, datorită forţelor de atracţie ale aglomeratelor în timpul procesului de peletizare şi depozitare, cît şi a unirii lanţurilor elementare în lanţuri complexe şi reţele.

Structura persistentă este nereversibilă, pe cînd cea trecătoare este total reversibilă.

Tipurile de negru de fum cu structura mai redusă, — cum ar fi SRF, FF şi cele de canale, — se prezintă sub forma unor lanţuri, însă de dimensiuni mult mai mici, şi există în general o cantitate observabilă de particule individuale, dublate, triplate etc., care nu se observă la micrografiile electronice ale negrurilor de fum cu structură înaltă.

Totuşi diferenţele mici de structură nu se pot stabili cu un grad avansat de precizie cu ajutorul microscopului electronic, chiar în urma observării mai multor cîmpuri.

O tehnică cantitativă de evaluare a structurii tipurilor de negru de fum se exprimă prin intermediul aşa-numitei încercări de absorbţie a uleiului.

În medii lichide, structura dă naştere aceloraşi efecte ca şi forma anizometrică a particulelor. Astfel, tipurile de negru de fum cu structură înaltă sînt agenţi de îngroşare foarte eficienţi.

Încercarea de absorbţie a uleiului măsoară această capacitate de îngroşare la un anumit raport ulei/negru de fum, în care amestecul abia trece de la starea solid încoherent la starea unei mase rigide coerente

grele. Absorbția de ulei poate fi definită ca: volumul minim de ulei necesar unui gram de pulbere pentru a obține în condiții de amestecare controlată un amestec fără goluri, respectiv o pastă consistentă.

Pentru determinarea absorbției de ulei, firma Cabot a pus la punct un aparat automat. Acest aparat este cunoscut sub denumirea de absorbțiometrul Cabot și constă dintr-un malaxor în interiorul căruia este amestecat negrul de fum cu dibutilftalat (DBP).

Dibutilftalatul este introdus în interiorul camerei cu ajutorul unei biurete automate cu debit constant. În interiorul camerei se află doi rotori și se poate măsura fie cuplul necesar pentru rotirea acestora, fie oprirea automată a aparatului la o valoare dată a cuplului.

Atunci cînd dibutilftalatul a fost încorporat în cantitate suficientă pentru a umple golurile, survine o mărire a consistenței amestecului (negru de fum ulei) și aparatul este construit în așa fel încît să oprească simultan amestecarea și scurgerea lichidului în momentul cînd cuplul atinge o valoare ridicată. Volumul de dibutilftalat necesar pentru a obține cuplul maxim se citește atunci la biuretă cu debit constant. Cunoscîndu-se volumul de ulei absorbit, se poate calcula cu ușurință indicele de structură.

Pentru a se urmări modul de calcul al indicelui de structură *Is* al unui negru de fum prin metoda absorbției de ulei, se ia următorul exemplu:

Se consideră în figura 2 punctul *B*, ale cărui coordonate sînt:

$b = 1{,}05$ cm³/g (volumul de ulei absorbit) și $c = 28{,}5$ m²/g (suprafața specifică) la o probă de negru de fum analizată prin una din metodele amintite anterior. Se coboară din punctul *B* o perpendiculară pe axa absciselor, intersectînd curba de structură normală (*Is* = 100) — a unui negru de fum de canale care are aceeași suprafață specifică — în punctul *A*, ale cărui coordonate sînt: *a* și $c = 28{,}5$. Valoarea $a = 0{,}83$ cm³/g se determină pe cale grafică, reprezentînd ordonata la originea punctului *A*.

$$\text{Raportul } \frac{b}{a} 100 = Is \text{ (indicele de structură).} \quad (1)$$

$$\text{În cazul de față: } Is = \frac{1{,}05}{0{,}83} 100 = 126. \quad (2)$$

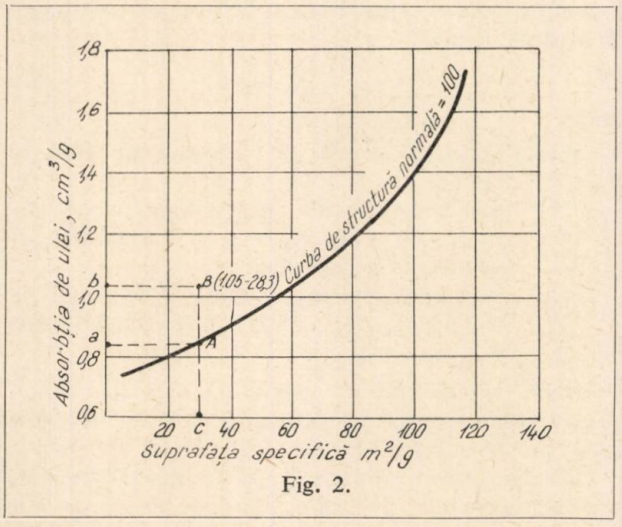


Fig. 2.

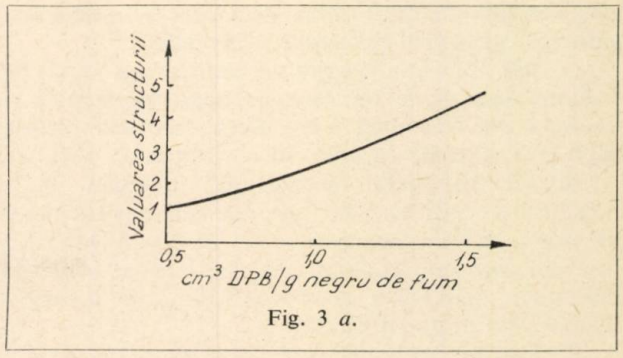


Fig. 3 *a*.

Această valoare obținută caracterizează negrul de fum analizat ca fiind suprastructurat.

Unii autori, pentru a reda dependența dintre indicele de structură și absorbția de ulei, au recurs la utilizarea unor factori de corecție. Un factor „*D*" considerat satisfăcător în cazul tipurilor de negru de fum ISAF-HS și SAF-HS are o valoare de 0,25, alți autori au acceptat un factor cu o valoare de 0,34.

În figura 3 *a* sînt arătate rezultatele analizei a 357 de probe de negru de fum care au fost efectuate de către laboranți cu calificare diferită, iar în figura 3 *b* este redat modul în care se grupează diversele sorturi de negru de fum din punctul de vedere al structurii.

Coeficientul de corelare a rezultatelor s-a luat 0,98 și acesta este total satisfăcător dacă se consideră că, din cinci probe de absorbție de DBP (dibutilftalat), eroarea medie de evaluare a fost $\pm$ 6,43%.

Ecuația curbei din figura 3 are următoarea formă:

$$\text{Se} = 1{,}277\ (\text{cm}^3\ \text{DBP/g})^2 + 0{,}987\ (\text{cm}^3\ \text{DBP/g}) + 0{,}191 = \left[\frac{\text{cm}^3\text{DBP/g}}{\text{g NF/cm}^3} - D\right], \quad (3)$$

în care:

D este un factor de corecție și are valorile:

D = 0,34 pentru tipurile de negru de fum MPC, HAF-LS și SPF;

D = 0,25 pentru tipurile de negru de fum ISAF, ISAF-HS, SAF și SAF-HS;

D = 0 pentru restul tipurilor de negru de fum.

Expresia din paranteză $\left[\frac{\text{cm}^3\text{DBP/g}}{\text{g NF/cm}^3} - D\right]$,

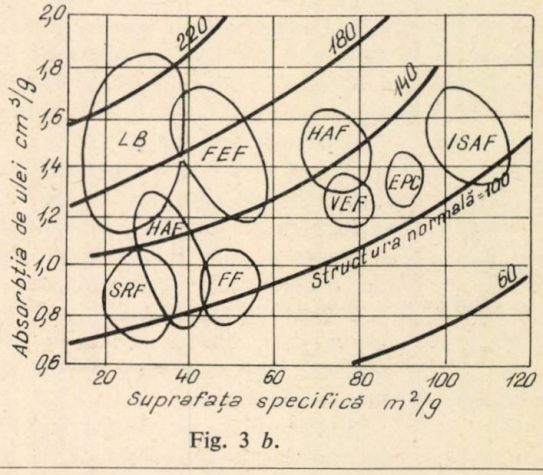


Fig. 3 *b*.

este considerată ca formula prin care se calculează valoarea structurii (structura echivalentă).

O altă indicație asupra structurii este dată de volumul specific al tipurilor de negru de fum la o anumită presiune dată, care oferă date mai precise decît cele obținute cu ajutorul absorbției de ulei.

Metoda volumului specific este o metodă obiectivă dacă se consideră că densitatea reală a particulelor de negru de fum este cunoscută. Volumul golurilor la o presiune dată poate fi calculată dacă se cunoaște densitatea aparentă a unui volum constant de negru de fum aflat în stare liberă.

S-a arătat, pe cale experimentală, că există o corelație între volumul specific și structura negrului de fum [8], precum și între volumul specific și logaritmul presiunii, acesta variind liniar pînă la o anumită valoare a presiunii.

Metoda experimentală utilizată pentru determinarea relației dintre volum și presiune a fost stabilită de Mrozowski [9].

Proba de negru de fum se usucă la 110°C timp de o oră; după aceea se introduce într-un vas cilindric din porțelan lucios cu diametrul interior de 25 mm, lung de 25 mm, grosimea peretelui de 10 mm. Cilindrii din porțelan lucios asigură o frecare liberă la deplasarea negrului de fum pe pereți în timpul presării. În situația cînd forța de presare dă naștere la eforturi transversale mari, se pot utiliza și cilindri metalici (fig. 4). Pulberea se comprimă în tub cu ajutorul a două plungere de cupru. Presiunile tangențiale nedorite în cilindru au fost eliminate prin limitarea cantității de negru de fum. Grosimea stratului de negru de fum este de 2—5 mm. Înălțimea stratului de negru de fum comprimat este măsurată cu ajutorul unei tije prinse de unul din cele două plungere. Cilindrul a fost centrat pe platanul inferior al unei prese în care plungerul inferior corespunde exact. Lucrul la acest aparat se poate efectua cu o frecvență de 8—10 probe/h.

Presiunea de lucru recomandată este de 100—110 kgf/cm^2. În tabela 1 sînt date valorile volumelor specifice și ale absorbțiilor de ulei pentru un număr important de tipuri de negru de fum. După cum rezultă din acest tabel, structura crește direct proporțional cu volumul specific și cu indicele de ulei. Peletizarea reduce din structura negrului de fum, efect care se reflectă atît asupra volumului specific, cît și asupra absorbției de ulei [10].

Precizia metodei de determinare a volumului specific a fost comparată la 30 de probe în paralel numai la tipurile de negru de fum de tip HAF, cu operatori diferiți în diferite zile. Valoarea de deviere standard S pentru volumul specific a fost de 0,0043 la o valoare medie a volumului specific de 1,273 cm^3/g.

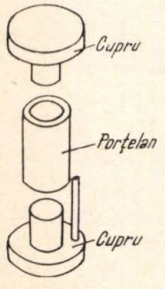


Fig. 4.

Valoarea S pentru probele de absorbție ale uleiului era de 1,507 la o valoare medie de 90,1 g de ulei/100 g de negru de fum. Pentru a se putea face o comparație mai semnificativă, s-au exprimat toate valorile în același mod, și anume s-a luat în calcul volumul golurilor care rezultă din ambele metode.

Recalculîndu-se volumul golurilor din valorile de absorbție ale uleiului, s-a găsit că $S = 1{,}67\%$. La recalcularea volumului specific din volumul golurilor a trebuit să se ia în considerare că volumul materialului solid de negru de fum dintr-un gram — la o densitate de 1,84 — este de 0,543 ml. Astfel, volumul golurilor care corespunde unui volum specific de 1,273 cm^3/g este de 0,730 cm^3, iar $S = 0{,}59\%$.

Tabela 1

VALOAREA VOLUMULUI SPECIFIC ȘI A ABSORBȚIEI DE ULEI PENTRU O SERIE DE TIPURI DE NEGRU DE FUM

Tipul de negru de fum	Modul de livrare	Volumul specific la 110 at	Absorbția de ulei, g/100 g
FT	Peletizat	0,861	45
SRF	Peletizat	1,088	68
NMF	Peletizat	1,158	71
GPF	Peletizat	1,203	77
FEF	Peletizat	1,413	117
HAF-LS	Peletizat	1,176	76
HAF-RS	Peletizat	1,359	101
HAF-HS	Peletizat	1,535	131
ISAF-LS	Peletizat	1,214	82
ISAF-RS	Peletizat	1,381	111
SAF-LS	Peletizat	1,671	166
SAF-RS	Peletizat	1,300	72
CF	Peletizat	1,359	101
Negru de Fum Acetilenă	Nepeletizat	1,459	225
EPC	Peletizat	1,740	413
EPC	Nepeletizat	1,269	81
HAF-RS	Nepeletizat	1,346	88
ISAF-RS	Nepeletizat	1,455	143

Aceste determinări experimentale au demonstrat că proba volumului specific are o precizie de aproape 3 ori mai mare decît proba de absorbție a uleiului.

Pentru tipurile de negru de fum cu structură înaltă, valoarea absorbției de ulei crește brusc, fără să-i corespundă o creștere a modulului vulcanizatelor, ca la cele de structură normală sau o descreștere a gonflării la extrudere a profilatelor compozițiilor de cauciuc, în comparație cu perfecta variație liniară indicată prin utilizarea metodei volumului specific.

Relația între volumul specific și presiunea aplicată este, de asemenea, liniară dacă se utilizează o scară semilogaritmică. Această liniaritate a fost studiată inițial pentru două tipuri de negru de fum (fig. 5) și aplicată la toate tipurile de negru de fum examinate. Ecuația dreptelor caracteristice fiecărui sort de negru de fum ar forma:

$$V = K_2 - K_1 \log P \qquad (4)$$

unde:

V este volumul specific al negrului de fum în cm^3/g;

P — presiunea aplicată asupra negrului de fum în p. s. i. (14,2 p. s. i. = 1 kgf/cm^2);

K_1 — coeficientul unghiular;

K_2 — porțiunea de segment de dreaptă de la originea axelor pînă la intersecția ordonatei V cu dreapta.

Reprezentarea acestor valori dă o relație liniară pentru toate tipurile de negru de fum, cu excepția celor de structură joasă (fig. 6 și 7).

Relația dintre valorile k_2 și k_1 pentru dreptele reprezentative ale diverselor tipuri de negru de fum

de structură joasă, normală și înaltă este reprezentată grafic în figura 7. Cu ajutorul ecuațiilor (5, 6, 7 și 8) se poate observa în acest caz abaterea de la liniaritate la tipurile de negru de fum de structură joasă.

$$k_2 = a\ k_1 + b, \qquad (5)$$

unde:

a este coeficientul unghiular;

b — porțiunea de segment de dreaptă de la originea axelor pînă la intersecția dreptei cu axa k_2.

Constantele a și b din ecuația (5), sînt în general independente de tipul de negru de fum.

Prin substituirea valorii k_2 din ecuația (5) în ecuația (4) și separînd termenii, se obține:

$$V = a\,k_1 + b - k_1 \log P \qquad (6)$$

$$V - b = k_1\ (a - \log\ P) \qquad (7)$$

Înlocuind, în cazul limită, $b = V_0$ și $a = \log P_0$, în ecuația (7) se va obține:

$$V - V_0 = k_1\ (\log P_0 - \log P). \qquad (8)$$

Din ecuația (8) rezultă că prin transformarea liniară relația (7) poate reprezenta o familie de drepte care trec printr-un punct. Reprezentarea grafică a acestei ecuații se poate face cu ajutorul unei diagrame semilogaritmice pentru toate tipurile de negru de fum care satisfac condiția impusă de ecuația (5). Aceasta demonstrează că volumul specific al tuturor tipurilor de negru de fum poate fi caracterizat cu ajutorul unei singure constante, iar dreptele care reprezintă relația dintre volumul specific și logaritmul presiunii trebuie totdeauna să se întîlnească într-un singur punct.

Prin analiza datelor obținute la un număr de 46 de tipuri de negru de fum de structură normală și înaltă, cel mai probabil punct de intersecție a fost găsit la un volum specific $V_0 = 1{,}050$ cm³/g și $P_0 = 13\,000$ p.s.i. (91,5 kgf/cm²). Aceasta se prezintă grafic în figura 6, la extrapolarea datelor prin selectarea unui număr reprezentativ de negruri de fum.

Trebuie remarcat că nu are importanță dacă intersecția are loc și la presiuni mai înalte. Este foarte probabil că intersecția acestor drepte să nu fie exact în același punct, ca urmare a deformării, elasticității și tasării particulelor. Volumul și presiunea exactă nu pot fi relevate pentru cazurile particulare, deoarece punctul de intersecție al dreptelor este numai o extrapolare teoretică. Aceasta înseamnă, dacă nu apar alte complicații, că intersecția într-un singur punct e posibilă și punctul poate fi utilizată ca o referință pentru caracterizarea structurii negrului de fum. La volumul specific de 1,05 cm³/g și densitatea materialului de 1,84 corespunde un volum al golurilor de 0,43 cm³, în ipoteza cînd valorile au fost calculate pentru o tasare liberă uniformă a unor sfere de mărime uniformă.

Tasarea minimă a fost observată în cazul structurilor joase, după cum se vede și în figura 6, deoarece acestea se abat de la relația liniară.

Pentru a caracteriza un negru de fum se poate utiliza panta dreptei sau volumul specific.

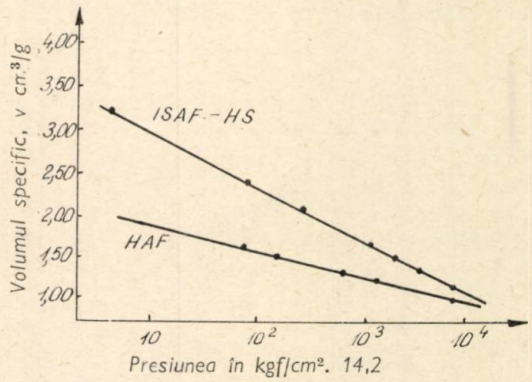


Fig. 5.

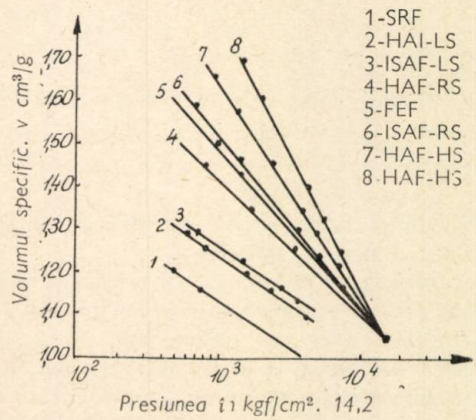


Fig. 6.

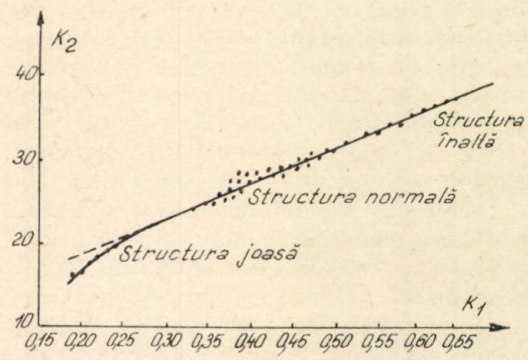


Fig. 7.

Avantajele și dezavantajele tipurilor de negru de fum de structură joasă și înaltă

Deoarece peste 95% din producția de negru de fum se utilizează în industria de cauciuc, este normal și obligatoriu ca aprecierea importanței structurii și influenței ei asupra amestecurilor de cauciuc să se facă avîndu-se drept criteriu modul de comportare al acestei materii prime în industria de prelucrare a cauciucului [11 și 12].

Plasticitatea unui amestec de cauciuc depinde în mare măsură de tipul și cantitatea ingredientelor de umplutură din amestec. Descreșterea dimensiunii particulelor și mărirea gradului de structurare a negrului de fum măresc viscozitatea Mooney a amestecului [13]. Valorile viscozității Mooney au fost luate de obicei la 4 min după începerea rotirii

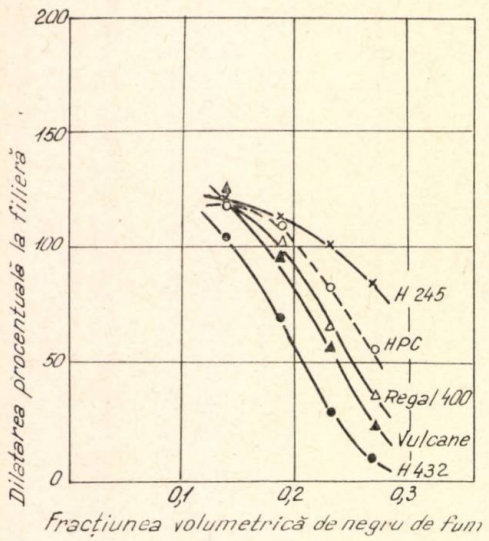


Fig. 8.

rotorului, timp la care citirile au atins o valoare mai mult sau mai puțin constantă.

S-a observat, de asemenea, ca în timpul pregătirii amestecurilor de cauciuc, au loc reacții mai intense între radicalii liberi ai polimerului rezultați prin degradarea mecanică și suprafața negrului de fum, o dată cu creșterea gradului de structurare a negrului de fum. Acest proces de gelificare a negrului de fum (bound — rubber) se crede că s-ar datora unei activități sporite a negrului de fum, cît și unei proporții mai mari de radicali liberi care rezultă din ruperea macromoleculelor în timpul procesului de amestecare.

În consecință, în cazul unui amestec de cauciuc cu negru de fum puternic structurat — adică cu lanțuri mai lungi și ramificate — libertatea de mișcare a moleculelor elastomerilor este mult mai limitată avînd ca rezultat o reducere a relaxării cauciucului, decît în cazul amestecurilor de cauciuc cu negrul de fum cu structură joasă, adică cu lanțuri mai scurte.

De asemenea, o dată cu creșterea structurii negrului de fum se mărește viscozitatea finală a amestecurilor și se obțin amestecuri crude, cu rezistență mai mare. Totodată, în timpul malaxării, datorită creșterii acțiunii de forfecare, se înregistrează și o creștere a energiei consumate.

Creșterea forțelor de forfecare poate avea loc și datorită unei creșteri a greutății moleculare a elastomerului pentru a obține aceeași viscozitate ca în cazul utilizării unor tipuri de negru de fum structurate. S-a observat, de asemenea, că prin compactizarea negrului de fum crește tendința de aglomerare în asemenea măsură, încît acțiunea de forfecare în timpul malaxării nu este suficientă pentru a sfărîma aglomeratele formate și se obține în final o dispersie slabă a acestuia în masa de amestec.

Negrul de fum cu structura înaltă, avînd o densitate aparentă mai scăzută (adică mai multe spații libere între particule, necesită un timp mai îndelungat pentru încorporarea în elastomeri. Produsele extrudate din amestecuri, care conțin negru de fum structurat sînt mai puțin poroase, au suprafețe mai netede și cu o mai mare stabilitate dimensională. La ieșirea din filieră, profilatele au o dilatare care scade o dată cu creșterea indicelui de structură și a gradului de șarjare a negrului de fum (fig. 8).

La cea mai ridicată fracțiune volumetrică a tipurilor de negru de fum, diferențele între elastomeri sînt evidențiate în ordinea proprietăților lor elastice. Cauciucul natural *cis*-poliizoprenul și *cis*-polibutadiena, fiind cele mai elastice, își mențin cea mai ridicată dilatare la ieșirea din filieră; cauciucul SBR — 1500, SBR — 1712 și cauciucul etilenpropilenic au valori intermediare în ceea ce privește elasticitatea și dilatarea la ieșirea din filieră; cauciucul butil, avînd cea mai redusă elasticitate, prezintă cea mai redusă dilatare la ieșirea din filieră (aproximativ 5%).

Comportarea în ceea ce privește gonflarea la ieșirea din filieră a profilatelor pe bază de cauciuc natural și *cis*-poliizopren este afectată mai puțin de gradul de șarjare cu negru de fum decît în cazul altor elastomeri.

În cazul cînd gradul de structură se mărește foarte mult, apare o limită dincolo de care nu se mai constată nici un avantaj. În același fel, dacă gradul de structură este redus prea mult, dispersia negrului de fum în amestecurile de cauciuc devine foarte greoaie.

Efectul de rigidizare a amestecurilor de cauciuc nevulcanizate, datorită structurii negrului de fum, devine mai evident prin vulcanizarea acestora. Utilizîndu-se diverse tipuri de negru de fum cu o gamă largă de dimensiuni ale particulelor, se poate demonstra că există o corelație precisă între modulul la alungirea de 300% și gradul de structură, și anume este o variație direct proporțională. Dimensiunea particulelor are o influență relativ mică asupra acestui indicator.

Prin creșterea indicelui de structură, oricare ar fi elastomerul utilizat, se înregistrează o mărire generală a durității și a modulului de elasticitate.

Variațiile indicatorilor fizico-mecanici ai vulcanizatelor în funcție de structura negrului de fum folosit este redată în tabela 2.

Amestecurile de cauciuc analizate conțin ca elastomer SBR—1710, iar ca șarjant activ 50 părți negru de fum cu diverși indici de structură, la 100 de părți de elastomeri. Din analiza acestei tabele rezultă următoarele:

— modulul de elasticitate și duritatea variază direct proporțional cu gradul de structură al negrului de fum;

— abraziunea, alungirea la rupere și creșterea tăieturilor după De Mattia, variază invers proporțional cu indicele de structură al negrului de fum.

Restul indicatorilor, ca: rezistența la rupere și conductibilitatea, depind în mică măsură de indicele de structură al negrului de fum utilizat.

Tipurile de negru de fum de structură joasă ISAF-LS (Regal 600) și HAF-LS (Regal 300) asigură vulcanizatelor o rezistență mare și alungire mare, o duritate mică, modulul de elasticitate redus și o rezistență mare la sfîșiere și la șocuri în condiții de funcționare severe. Abia în condiții de funcționare foarte severe se constată o micșorare a rezistenței la abraziune.

Tendința din ultimii ani, este de a folosi în industria de prelucrare a cauciucului următoarele sorturi de negru de fum [14, 15 și 16].

Tabela 2

EFECTUL STRUCTURII NEGRULUI DE FUM ASUPRA PROPRIETĂŢILOR VULCANIZATELOR

Denumirea indicatorului	Unitatea de măsură	Valoarea indicatorilor fizico-mecanici ai vulcanizatelor, în cazul utilizării diverselor sorturi de negru de fum			
		ISAF-eHS	ISAF-HS	ISAF	ISAF-LS
Modulul la 300%	kgf/cm²	160	140	90	23
Rezistenţa la rupere	kgf/cm²	244	290	295	250
Alungirea la rupere	%	420	490	590	740
Duritatea Shore	Sh	60	58	55	50
Rezistenţa la abraziune (Determinată cu aparatul Akron Standard Tester cu unghiul de alungire 20)	$cm^3/10^6$ rot.	132	122	131	279
Creşterea tăieturii după De Mattia	kilocicluri	10	15	25	35

SAF (Super Abrasion Furnace) este utilizat cu precădere la articolele tehnice care posedă o rezistenţă îndelungată la uzură şi la benzile de rulare ale anvelopelor exploatate în condiţii severe.

ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace) este foarte indicat pentru banda de rulare a anvelopelor grele în asociere cu cauciucul natural şi polibutadienic pentru a se prelungi durata de rulaj şi rezistenţa la crăpături; pentru banda de rulare a anvelopelor uşoare de tractor, în asociere cu cauciuc SBR—1712, extins cu ulei şi cauciuc polibutadienic. Este folosit în egală măsură şi la fabricarea compoziţiilor de cauciuc destinate pentru articolele tehnice supuse unor condiţii severe de exploatare, ca benzi transportoare, curele trapezoidale, tălpi şi tocuri pentru încălţăminte etc.

HAF (High Abrasion Furnace) are utilizări similare cu negru de fum de tip ISAF, însă oferă vulcanizatelor o rezistenţă la abraziune ceva mai slabă.

Sorturile de negru de fum activ de furnale de structură joasă de tipul HAF-LS şi ISAF-LS sînt utilizate pe scară largă în diversele detalii ale anvelopelor, ca: banda de rulare, flancuri şi carcasă. La articolele tehnice se întrebuinţează în cazul cînd acestea trebuie să aibă o rezistenţă mare la rupere.

EPC (Easy Processing Channel) şi MPC (Medium Processing Channel) pot fi folosite în cazurile în care se cere vulcanizatelor o rezistenţă la rupere mai ridicată. În prezent aceste tipuri de negru de fum sînt utilizate destul de limitat în industria de cauciuc din cauza preţului ridicat. Se întrebuinţează însă cu precădere în industria poligrafică, constituind pigmenţi foarte buni.

FEF (Fast Extrusion Furnace) se utilizează cu rezultate foarte bune la majoritatea articolelor tehnice unde se cere o precizie mare la dimensiunile profilatelor. Acest tip de negru de fum este cel mai convenabil pentru a fi folosit la camerele de aer pe bază de butilcauciuc, deoarece asigură o profilare rapidă şi o suprafaţă netedă a profilatelor concomitent cu o scădere a dezvoltării de căldură în timpul operaţiei de profilare.

Negrul de fum FEF se întrebuinţează adeseori combinat cu SRF, în compoziţiile de cauciuc pentru gumarea carcasei anvelopelor de camion greu, unde contribuie la menţinerea unor temperaturi scăzute în pereţii anvelopelor şi asigură o rezistenţă bună la temperaturi ridicate.

FF (Fina Furnace) se utilizează în special în compoziţiile de cauciuc pe bază de cauciuc natural destinate pentru diverse articole tehnice şi detalii ale anvelopelor, ca: pernă protectoare, breker, baza benzilor de rulare, şapaje şi de fiecare dată cînd se cere la vulcanizate ranforsări adiţionale care nu pot fi obţinute cu tipurile de negru de fum de ranforsare moderată.

GPF (General Purpose Furnace) are aplicaţii extrem de multilaterale şi mai ales la acele articole tehnice sau detalii ale anvelopelor, unde solicitarea dinamică este factorul esenţial.

HMF (High Modulus Furnace) este caracterizat printr-un cost scăzut, prelucrare uşoară, contracţie scăzută, modul echilibrat şi bune proprietăţi fizico-mecanice ale vulcanizatelor. Conferă, de asemenea, vulcanizatelor o rezistenţă înaltă la rupere, rezistenţă bună la abraziune şi la extinderea crăpăturilor provocate prin flexiuni repetate, precum şi un histerezis scăzut. HMF se recomandă a fi utilizat la: benzile de rulare ale anvelopelor de sarcină mare, camere de aer din butilcauciuc, articole tehnice extrudate sau calandrate, încălţăminte, cabluri, curele trapezoidale şi benzi transportoare de mare viteză.

SRF (Semi Reinforcing Furnace) este întrebuinţat pentru multe tipuri de articole tehnice presate sau extrudate. De asemenea, în industria de anvelope este foarte preferat în compoziţiile de cauciuc pentru gumarea reţelelor cord, şapaje şi breker. În amestec cu negrul de fum FEF se utilizează şi la camerele de aer din butilcauciuc.

FT (Fine Thermal) şi **MT** (Medium Thermal) reprezintă materiale de umplutură excelente pentru cauciucurile butadien-acrilonitrilice, dînd o duritate în limitele 40—80° Shore. Este utilizat în compoziţiile de cauciuc destinate pentru: diverse articole tehnice presate, gumarea pînzelor şi reţelelor cord, precum şi în amestecuri rezistente la uleiuri.

CF (Conductive Furnace) şi **CC** (Conductive Channel) găsesc aplicaţii în articolele tehnice la care este obligatorie o bună conductibilitate electrică şi termică.

Bibliografie

1. di-Teofilo. În: Industria della gomma, nr. 1, 1967, p. 39.
2. Dannenberg, E. În: Rubber Age, **98**, nr. 10, 1966, p. 81—85.
3. Joseph, C., Krejci. Patent S. U. A., 3, 240565 (Cl. 23—209, 4), mart. 15, 1966.
4. Paul, H., Johnson, Patent S. U. A., 3 206285 (Cl. 23 209, 4), sept. 14, 1965.
5. Adrieş, V. În: Rubber Chem. Tehnol. **38**, nr. 3, p. 677—686.
6. Lezhnev, N. N. În: Kauciuk i Rezina, **24**, nr. 2, 1965, p. 16—19.
7. Merjanov, N., Schlosser, Liane şi Mascas, A. În: Rev. chim., nr. 3, 1968, p. 160—165.
8. Dannenberg E. În: Rubber Age 98, nr. 9, 1966, p. 82—90
9. Mrozowski, S. şi colab. În: Procedings of the Third Conference of Carbon, 1959, Londra p. 211—495.
10. * * * Continental Carbon C. Neth Appl. 6 603 860 (Cl. C. 09 c), sept. 27, 1966.
11. Robert, I. Wood Rev. Gen Caoutchouc Plastiques, **43**, nr. 6, 1966, p. 817—819.
12. Lezhnev, N. N. În: Kauciuk i Rezina, **24**, nr. 2, 1965, p. 16—19.
13. Dannenberg, E. şi Stokes, C.A. În: Ind. Eng. Chem, **41**, 1949, p. 812.
14. * * * Phillips Petroleum Co. Patent Fr., 1360 004 (cl. C. 09 c), april., 30/64.
15. * * * Proc. Rubber Technol., conf. 4 th. London (1962).
16. Figielski, H. L. În: Rèv. Gen. du Caoutchouc, nr. 3, 1962, p. 385—394.

M. Constantinescu

PURIFICAREA DE BIOXID DE CARBON A GAZULUI DE SINTEZĂ BRUT LA FABRICAREA AMONIACULUI

Gazul reformat obținut prin oxidarea parțială a metanului cu vapori de apă, sau cu oxigen, după conversia CO cu vapori de apă are compoziția din tabela 1 [22].

Tabela 1

COMPOZIȚIA GAZULUI CONVERTIT ÎNAINTE DE SPĂLAREA CU APĂ

Componentul	Procedeul Uhde Topsoe	Procedeul Montecatini	Procedeul Ghiap
H_2	60,84	70,5	72,5
$N_2 + Ar$	20,25	1,3	1,3
CO	1,75	3,0	3,0
CO_2	16,72	24,5	24,0
CH_4	0,20	0,7	0,2

Eliminarea CO_2 pînă la un conținut de 0,0007% din gazul convertit este necesară pentru că acesta cu amoniacul în circuitul de sinteză formează carbonat de amoniu solid. În cazul în care ajunge în coloana de sinteză, otrăvește reversibil catalizatorul, oxidînd fierul din centrii activi.

Eliminarea CO_2 din gazul brut de sinteză se realizează prin procese de absorbție în solvenți ca: apă, soluție de carbonat de potasiu fierbinte, soluție de monoetanolamine etc.

Soluțiile folosite la eliminarea CO_2 prin absorbție se regenerează ușor după utilizare. Nu se pot folosi metode de eliminare a CO_2 prin condensare și fracționare la temperaturi scăzute, pentru că CO_2 trece direct din gaz în solid fără să se lichefieze, ca urmare a faptului că presiunea parțială este sub presiunea punctului său triplu.

Procedeele de absorbție a CO_2 în apă, în K_2CO_3 fierbinte și M.E.A. se folosesc industrial pentru eliminarea acestuia pînă la un conținut final în gazul de sinteză de 0,1%. Pentru spălarea finală a CO_2 se folosesc absorbția în apa amoniacală în soluție de sodă caustică, în soluție cuproamoniacală și procedee catalitice de metanizare a urmelor de CO și CO_2.

Procedeele cu soluție de sodă caustică și apă amoniacală se folosesc numai pentru spălarea fină a CO_2. Procedeele catalitice și de absorbție în soluție cuproamoniacală se folosesc pentru purificarea fină și concomitentă a CO și CO_2 din gaz.

Procedeul de spălare a CO_2 se alege și în funcție de procedeul de purificare a oxidului de carbon. În cazul conversiei CO cu vapori de apă cu catalizatori activi la temperaturi scăzute 200—250°C, cînd oxidul de carbon scade pînă la concentrația finală de 0,1—0,2%, se folosește spălarea CO_2 pînă la 0,1%, cu carbonat de potasiu fierbinte la presiune și purificarea finală a CO și CO_2 prin metanizare pe catalizator de nichel. Cînd conversia CO cu vapori de apă se realizează la 350—400°C, pentru eliminarea finală a CO și CO_2 se utilizează spălarea cu leșie cuproamoniacală sau cu azot lichid. În cazul folosirii leșiei cuproamoniacale, concentrația CO_2 în gaz se admite numai pînă la 0,5—1% și spălarea CO_2 se realizează prin unul din procedeele de absorbție cu apă sau carbonat de potasiu fierbinte. Spălarea finală a CO_2 se face cu soluție de sodă caustică sau amoniacală, după instalația de purificare a CO și CO_2 cu soluție cuproamoniacală. În cazul folosirii spălării cu azot lichid a CO, eliminarea urmelor de CO_2 precede spălarea cu azot lichid. Purificarea grosieră a CO_2 în acest caz pînă la 0,5% CO_2 se realizează cu metodele de absorbție.

I. ABSORBȚIA CU APĂ A BIOXIDULUI DE CARBON

Absorbția CO_2 cu apă este mică în condițiile normale de temperatură și presiune și crește mult cu creșterea presiunii. O parte din CO_2 absorbit în apă reacționează cu aceasta, formînd acidul carbonic, care ionizează succesiv:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+ = CO_3^{2-} + H^+.$$

Pentru reacția $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ $\Delta H^\circ = -4{,}79$ kcal.

Reacția de dizolvare a CO_2 în apă are loc cu micșorare de volum și degajare de căldură. Ca urmare, creșterea presiunii și scăderea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre dreapta.

Proprietățile termodinamice ale substanțelor care participă la reacție sînt date în tabela 2.

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE TERMODINAMICE ALE SUBSTANȚELOR

Substanța	Stare	Temperatura în °C	ΔH°_{298}, kcal/mol	ΔG°_{298}, kcal/mol
CO_2	g	25	— 94,05	— 94,28
H_2CO_3	aq	18	—167,15	—149,17
HCO_3^-	aq	18	—164,6	—140,49
CO_3^{2-}	aq	18	—160,3	—126,6
H_2O	l	25	— 68,31	— 56,68

Energia liberă de formare a H_2CO_3 din CO_2 și H_2O în condiții normale $\Delta G^\circ_{298} = +0{,}79$ kcal/mol, ceea ce arată că în condiții normale reacția nu decurge liber, însă e posibilă cu creșterea presiunii.

Pentru reacțiile:

$$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+ \quad \Delta G^\circ_{298} = +8{,}68 \text{ kcal/mol}$$

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \quad \Delta G^\circ_{298} = +14{,}0 \text{ kcal/mol}$$

energia liberă este pozitivă

Tabela 3

COEFICIENȚII DE ABSORBȚIE AI DIFERIȚILOR COMPONENȚI AI GAZELOR ÎN APĂ LA DIFERITE TEMPERATURI ȘI LA PRESIUNEA PARȚIALĂ A GAZULUI DE 1 ATM ÎN Nm^3 gaz/m^3 apă

Gazele	Coeficient de absorbție în Nm^3gaz/m^3 apă la presiunea parțială 1 at gaz						
	0°C	5	10	15	20	25	30
N_2	0,02312	0,02050	0,01829	0,01656	0,01518	0,01410	0,01319
O_2	0,04889	0,04287	0,03802	0,03415	0,03102	0,02831	0,02608
N_2	0,02148	0,02044	0,01955	0,01883	0,01819	0,01754	0,01699
CO_2	1,713	1,424	1,194	1,019	0,878	0,759	0,665
CO	0,03537	0,03149	0,02816	0,02543	0,02319	0,02142	0,01998
CH_4	0,05563	0,04805	0,04177	0,03690	0,03308	0,03006	0,02762
Ar	—	—	—	0,0371	0,0336	0,0314	0,0289
H_2S	4,670	3,977	3,399	2,945	2,582	2,2822	2,037

Cea mai mare parte a CO_2 dizolvat în apă formează o soluție fizică de CO_2. Ecuația legii maselor nu conține la numitor concentrația reală a acidului carbonic, ci suma concentrațiilor de $CO_2 + H_2CO_3$ [3]:

$$\frac{[H\ CO_3^-]\ [H^+]}{[H_2CO_3 + CO_2]} = 4{,}4 \cdot 10^{-7}.$$

Constanta de ionizare adevărată a acidului carbonic a fost determinată conductometric și este egală cu $K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ la 25°C.

Ca urmare a faptului că solubilitatea CO_2 în apă este foarte mică, viteza de absorbție este determinată de rezistența fazei lichide. Coeficienții de absorbție ai diferiților componenți ai gazului de sinteză în apă la diferite temperaturi și la presiunea parțială de 1 atm în Nm^3 gaz/m^3 apă sînt dați în tabela 3 [1].

Solubilitatea în apă a H_2 și N_2 este foarte mică comparativ cu a CO_2 și a H_2S. Pierderile mari de H_2 și N_2 în apă sînt mari ca urmare a faptului că presiunea lor parțială e mare. Pierderile mari de H_2 și N_2, capacitatea mică de absorbție a CO_2 de către apă, consumul mare de energie electrică de către pompele de apă, coroziunea și obținerea de CO_2 impurificat cu H_2, N_2, CH_4, CO sînt neajunsurile la spălare a CO_2 cu apă sub presiune.

Solubilitatea CO_2 în apă la diferite presiuni și temperaturi este dată în figura 1. Din grafic se observă că solubilitatea CO_2 în apă crește mult cu presiunea și scade cu creșterea temperaturii. Creșterea presiunii de absorbție a CO_2 micșorează cantitatea de apă necesară spălării, suprafața umpluturii, dimensiunile coloanelor de absorbție, pierderile de gaz de sinteză, mărind foarte puțin consumul de energie electrică, după cum reiese din figura 2 [5 și 6].

Conținutul de H_2 în gazele dizolvate în apă, nu trebuie să depășească teoretic 4%, cu toate că presiunea parțială a H_2 în mod obișnuit este de 1,5—2 ori mai mare ca presiunea parțială a CO_2. Pierderile

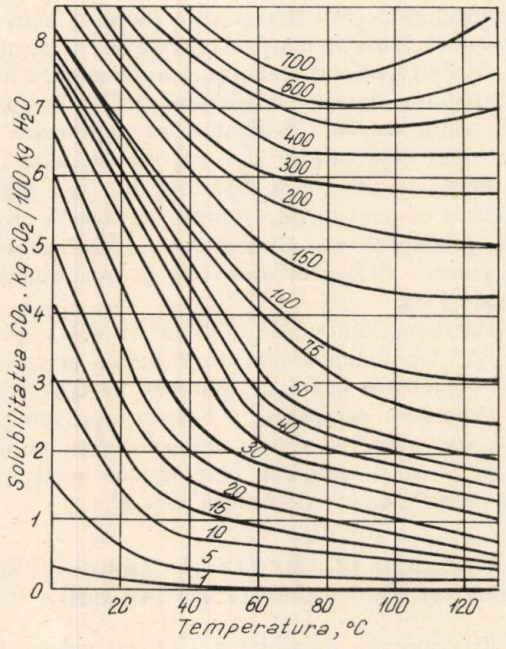


Fig. 1. Solubilitatea CO_2 în apă la presiunea de 1 atm și mai mare:

1 — Curba de echilibru a CO_2 gazos. Cifrele pe linii — presiunea de absorbție în atm.

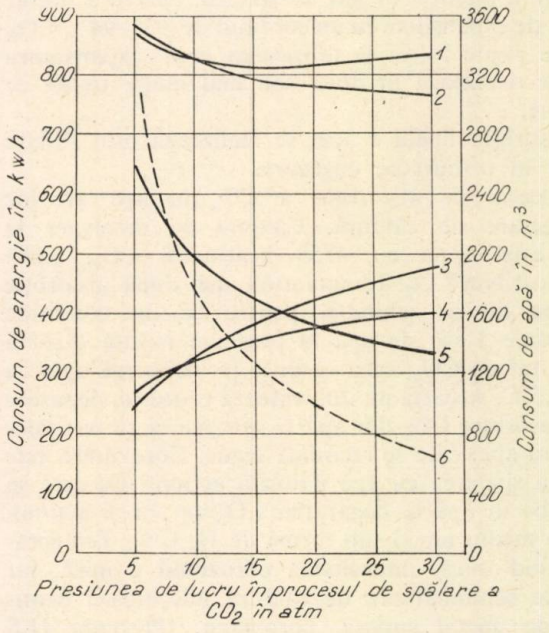


Fig. 2. Consumul de energie electrică și apă în funcție de presiunea de lucru:

1 — consumul total de energie; *2* — energia consumată de pompe; *3* — energia consumată la comprimare CO_2; *4* — energia recuperată în tuburi; *5* — energia consumată de motorul pompei; *6* — cantitatea de apă consumată.

de H_2 sînt mult mai mari, concentrația acestuia în gazele de expansiune după desorbție atinge 18—20%. Cauzele nu au fost suficient studiate, se pot datora creșterii solubilității H_2 și N_2 în apă în prezența CO_2 și neatingerii echilibrului în partea de jos a coloanei, unde gazele neutre ar trebui să se desoarbă din apă. Pierderile de H_2 sînt proporționale cu cantitatea de apă folosită pentru spălare și ca urmare creșterea presiunii de absorbție micșorează și pierderile de hidrogen. La o producție de 12,5 t NH_3/h se pierde la spălarea cu apă circa 1 200 m³ H_2/h, ceea ce reprezintă 4% din întreaga cantitate de hidrogen din gazul reformat [5].

Viteza de absorbție a CO_2 cu apă crește cu creșterea vitezei gazului și apei. Rezistența difuziei CO_2 prin stratul de gaze greu solubile în apă și prin pelicula lichidă este factorul care reglează absorbția CO_2. A. N. Planovschi, V. V. Kafarov, Sherwood T. K., Shipley G. H. au arătat că absorbția cea mai completă are loc aproape de limita de înecare a coloanelor de absorbție [7 și 9].

După spălarea cu apă, conținutul de CO_2 în gaz variază între 0,3 și 0,8%, iar în apa degazată ajunge la 10—30 mg/l CO_2, iar conținutul de oxigen în apa degazată variază între 2 și 5 ppm.

Consumul de energie electrică la spălarea cu apă este de 230 kWh/t NH_3. Din cauza consumului mare de energie, pentru pomparea apei în turnurile de spălare la presiunile de 10—30 atm se folosește recuperarea energiei apei sub presiune într-o turbină Pelton sau Francis; prin aceasta se recuperează circa 40—50% din energia de pompare, ceea ce face ca consumul să ajungă la 230 kWh/t NH_3. Gazele desorbite din apă au următoarea compoziție: CO_2 75,2%; O_2 0,0%; CO 0,7 %; H_2 18,0%; CH_4 0,3%; N_2 5,8%. Se obține un gaz cu circa 75—82% CO_2, care conține pînă la 24% $H_2 + N_2$, ceea ce reprezintă pierderi de gaz de sinteză. Pentru a obține un gaz de expansiune cu un conținut de 92—94% CO_2, care se poate folosi la fabricarea ureii, expansiunea apei se realizează în două sau mai multe trepte de presiune.

Desorbția finală a apei se realizează prin suflare cu aer în turnuri de degazare.

Procesul de absorbție a CO_2 în apă are loc cu degajare de căldură. Căldura de dizolvare la 18°C este egală cu 4755 kcal/kmol CO_2, adică 212,3kcal/Nm³CO_2. Temperatura apei după absorbție aproape nu se schimbă, pentru că în condițiile industriale 1 m³ de apă la presiune mărită dizolvă 2—7,5 m³ de CO_2, ceea ce duce la încălzirea apei cu 0,4—1,5°C. Aceasta nu influențează procesul, deoarece prin desorbția CO_2 din apă și suflarea ei cu aer temperatura apei care se recirculă scade. Coroziunea este mare la spălarea cu apă datorită acțiunii O_2 care se absoarbe în apă la degazarea CO_2 cu aer și acțiunii CO_2 în mediu umed sub formă de H_2CO_3. Temperatura fiind mică, intensitatea coroziunii e mică, iar lipsa de schimbătoare de căldură micșorează cantitatea de metal supusă coroziunii. Prezența H_2S în gaz micșorează coroziunea. Micșorarea coroziunii se realizează prin adăugare de inhibitori de coroziune ca soluție de bicromat de potasiu, folosirea de oțeluri inoxidabile sau bronzuri în locurile unde mișcarea apei este turbulentă (turbina Francis sau Pelton)

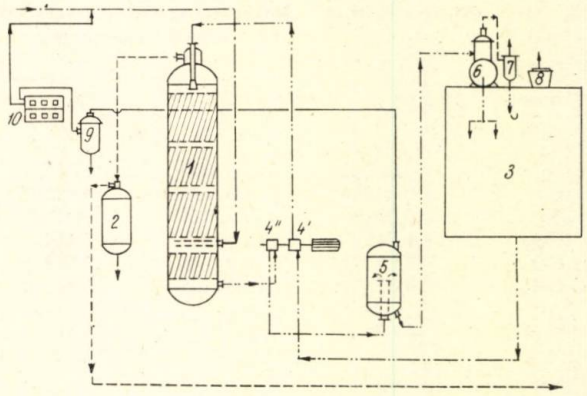


Fig. 3. Schema instalației de spălare cu apă:
1 — coloană de spălare cu apă; *2, 7* și *9* — separator de picături; *3* — turn de degazare a apei; *4* — agregat M.I.P.; *5* — rezervor de expansiune treapta I; *6* — rezervor de expansiune treapta a II-a; *10* — compresor de gaze expansiune treapta I.

și prin acoperirea suprafețelor interioare ale coloanelor de absorbție, vaselor de expansiune cu un strat protector [31 și 33].

Instalația de spălare a CO_2 cu apă la presiunea de 13,5 atm, este descrisă în figura 3. Gazul convertit are următoarea compoziție după spălarea cu apă: H_2 92,5% CO_2 1%; CO 3,5%; CH_4 1%; N_2 + Ar 2%. Gazul separat după expansiunea treapta I are următoarea compoziție: CO_2 61,7%; H_2 30%; CO 2%; CH_4 4%; N_2 + Ar 2,3%; și se introduce în circuitul gazului convertit înaintea coloanei de spălare cu apă cu un compresor.

Gazul separat după expansiunea treapta a 2-a are următoarea compoziție: CO_2 97,6%; H_2 1,9%; CH_4 0,5%, și se poate folosi la sinteza ureii.

Procedeul de spălare cu apă a CO_2 din gazul convertit este caracterizat prin pierderi mari de gaz de sinteză, consum mare de energie electrică, obținerea de către CO_2 impurificat și coroziune mare. Ca urmare a coroziunii datorită oxigenului și CO_2 în apă crește conținutul de fier bivalent, care acționează asupra azotaților și azotiților din apă cu degajare de oxid de azot, ce trebuie îndepărtați din gaz înainte de spălarea cu azot lichid. Azotații și azotiții provin din apa proaspătă de alimentare și din instalația de degazare a CO_2 prin absorbție în apă din aerul de suflare [33].

Pierderea minimă de 1 200 m³ H_2/h la o producție de 12,5 t amoniac/h reprezintă numai la spălarea cu apă o pierdere orară de amoniac de 0,6 t de NH_3.

Procedeul de spălare a CO_2 cu apă sub presiune se poate moderniza prin folosirea unei coloane cu talere în strat spumant, care reduce debitul de apă și pierderile de gaz de sinteză [6 și 8].

II. ABSORBȚIA BIOXIDULUI DE CARBON CU SOLUȚIE FIERBINTE DE CARBONAT DE POTASIU

Procesul de absorbție a CO_2 cu soluții fierbinți din carbonat de potasiu sub presiune a fost realizat în America, cu scopul de a ieftini purificarea gazelor de sinteză, prin folosirea presiunii parțiale mari a CO_2 și a temperaturii mari a gazului. Pentru absorbția CO_2 la presiune se folosește soluție de carbonat de

potasiu, care se regenerează ușor după absorbție, ca urmare a faptului că bicarbonatul de potasiu format disociază ușor la temperatură ridicată prin scăderea presiunii. *p*H-ul soluției se menține între 9 și 11 și nu se schimbă mult prin absorbția CO_2 [10 și 11].

Viteza de absorbție a CO_2 este mică, pentru că reacția în soluție dintre CO_2 molecular dizolvat și HO^- decurge lent. Viteza acestei reacții crește mult cu creșterea temperaturii de la 25 la 75°C. Pentru că viteza de reacție este limitată de reacția chimică și nu de difuziune, se poate folosi activator care să mărească viteza de reacție și coeficientul de absorbție. Procedeul Giamarco-Vetrokoke folosește pentru mărirea vitezei de absorbție și desorbție a CO_2 diferiți activatori, ca: trioxid de arsen și alți activatori organici [15, 16, 18 și 20].

În absorber se menține temperatură ridicată; ca urmare, soluția nu trebuie preîncălzită pînă la temperatura de desorbție, crește solubilitatea bicarbonatului de potasiu, care permite folosirea de soluții cu concentrații mari.

Folosirea presiunii ridicate în absorber mărește presiunea parțială a CO_2, care are o mare influență asupra coeficientului de absorbție, iar desorbția soluției prin scăderea presiunii are loc fără încălzire suplimentară. Soluția de carbonat de potasiu absoarbe și H_2S din gaz.

Principalele proprietăți termodinamice ale carbonatului și bicarbonatului de potasiu sînt date în tabela 4.

Tabela 4

PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI TERMODINAMICE ALE K_2CO_3 ȘI $KHCO_3$

Substanța	Starea	Căldura de formare, $\Delta H°$		Energia liberă de formare $\Delta G°_{298}$ kcal/mol
		t,°C	kcal/mol	
K_2CO_3	C	18	—274,46	
	a_q 400	18	—281,09	—261,04
$KHCO_3$	C	18	—230,2	
	a_q 2 000	18	—225,07	—207,71

Absorbția și desorbția CO_2 cu soluție de carbonat de potasiu are loc conform următoarei reacții reversibile:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\ KHCO_3,$$

pentru care $\Delta H°_{291} = -10{,}14$ kcal

$\Delta G°_{298} = -5{,}38$ kcal,

deci energia liberă în condiții normale este negativă, ceea ce arată că reacția poate avea loc liber de la stînga la dreapta. Reacția are loc cu degajare de căldură și micșorare de volum, deci creșterea presiunii deplasează echilibrul spre dreapta, iar creșterea temperaturii peste temperatura de fierbere a soluției deplasează echilibrul spre stînga. Se degajă din reacție circa 270 kcal/Nm^3CO_2 absorbit. Creșterea concentrației K_2CO_3 și a presiunii parțiale a CO_2 de asemenea deplasează echilibrul spre dreapta. Gradul de transformare a K_2CO_3 în $KHCO_3$ crește cu creșterea temperaturii. În figura 4 se arată influența temperaturii

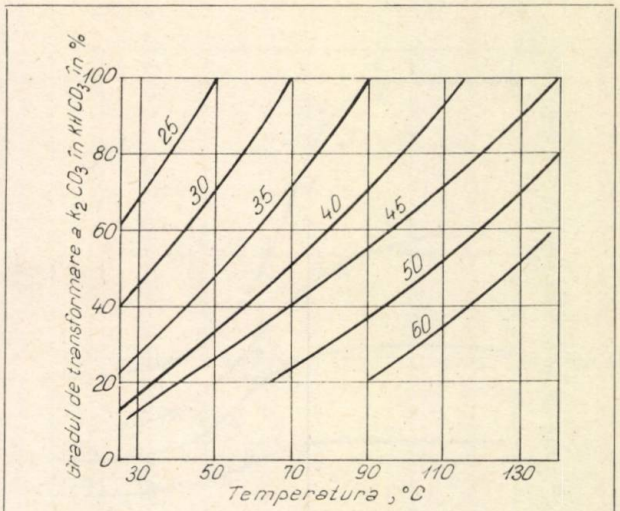


Fig. 4. Influența temperaturii și a gradului de transformare a carbonatului de potasiu în bicarbonat asupra solubilității totale a K_2CO_3 și $KHCO_3$ (curbele limită la concentrația dată a sării recalculată în K_2CO_3).

și a gradului de transformare a carbonatului de potasiu în bicarbonat asupra solubilității sărurilor în sistemul carbonat — bicarbonat de potasiu. Concentrația de 40% carbonat de potasiu este concentrația maximă care se poate folosi fără depunerea bicarbonatului de potasiu, însă practic se utilizează soluții cu concentrații de 30% K_2CO_3. S-a stabilit că micșorarea concentrației de carbonat de potasiu la 20% nu are o influență mare asupra capacității de absorbție a soluției [12].

Concentrația CO_2 în soluție de 40% K_2CO_3 exprimat în Nm^3 CO_2/l soluție crește cu presiunea parțială a CO_2 în atmosfere și scade cu creșterea temperaturii, conform figurii 5 [10 și 11].

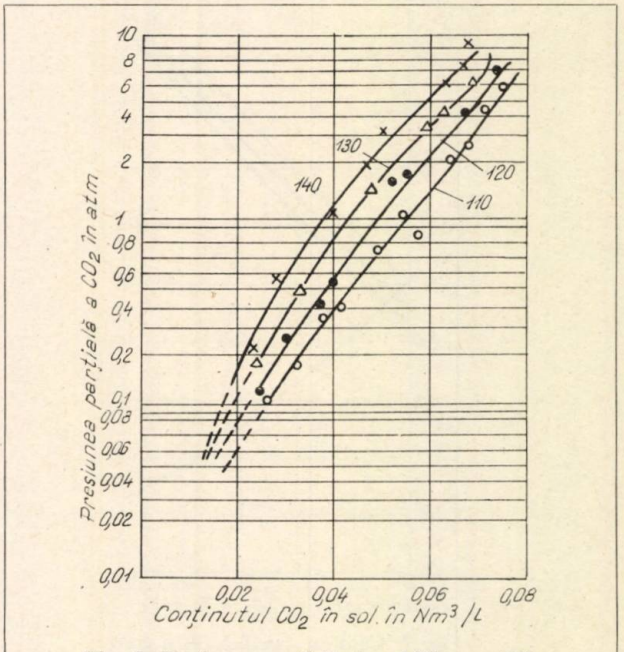


Fig. 5. Presiunea parțială de echilibru a CO_2 asupra soluției de 40% K_2CO_3.

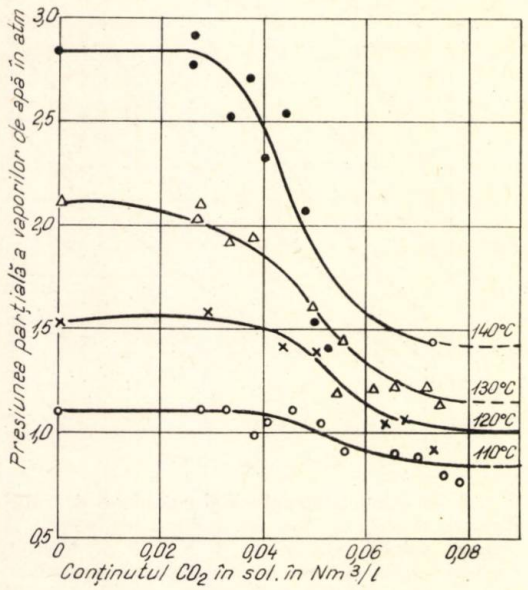


Fig. 6. Presiunea parțială de echilibru a vaporilor de apă asupra soluției de 40% K_2CO_3.

Conținutul de CO_2 în soluție este nul cînd soluția conține numai carbonat de potasiu și 0,09 Nm^3CO_2/l cînd soluția conține numai bicarbonat de potasiu. În soluțiile industriale, conținutul de CO_2 se menține între limitele 0,015 și 0,0675 Nm^3/l.

Temperatura de fierbere a soluției de carbonat de potasiu de 30—40% la presiunea atmosferică este mai mare de 100°C și presiunea vaporilor de apă asupra acestor soluții este mai mică decît presiunea vaporilor asupra apei curate. Adaosul de CO_2 pentru a transforma carbonatul în bicarbonat scade în continuare presiunea vaporilor de apă, conform figurii 6. Căldura specifică a soluției scade cu creșterea concentrației soluției în K_2CO_3, iar greutatea specifică crește. Cu creșterea temperaturii greutatea specifică crește mai puțin, conform figurii 7.

Coeficientul de absorbție crește cu viteza soluției de carbonat de potasiu și scade cu creșterea presiunii parțiale a CO_2 în faza gazoasă. Influența puternică a presiunii parțiale a CO_2 asupra coeficientului de absorbție în fază gazoasă este rezultatul reacției chimice care are loc în soluție (fig. 8).

Concentrația CO_2 în soluție se micșorează cu micșorarea presiunii parțiale a CO_2 asupra soluției și, ca urmare, regenerarea soluției se face la presiuni mici prin micșorarea presiunii soluției, se degajă 1/3 pînă la 2/3 din toată cantitatea de CO_2 absorbit [17]. Căldura reacției dintre CO_2 și soluția caldă de carbonat de potasiu este mică (circa 270 $kcal/m^3CO_2$) și ea se consumă la regenerarea soluției prin simplă desorbție, prin scăderea presiunii soluției. Regenerarea completă a soluției se realizează cu aburul direct rezultat din evaporarea apei în fierbător. Mărirea capacității de absorbție a soluției mai sus de 0,03 Nm^3CO_2/l soluție duce la regenerarea incompletă a soluției și creșterea consumului de abur (fig.9) [10 și 11].

Coroziunea este foarte puternică în cazul unui înalt grad de transformare al carbonatului de potasiu în bicarbonat și ca urmare a degajării CO_2 și H_2O vapori în cazul scăderii presiunii; de asemenea, cînd se folosesc soluții cu concentrații mai mari de 30% K_2CO_3. Ca inhibitor de coroziune se folosește bicromatul de potasiu în concentrație de 0,2% în soluție numai în cazul absenței H_2S [12]. Anhidrida arsenioasă sau boraxul se întrebuințează în același timp

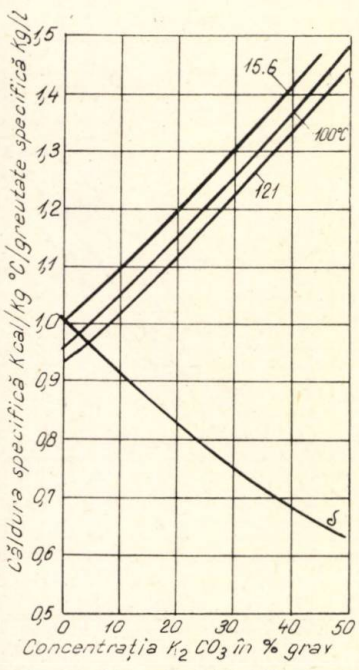


Fig. 7. Căldura specifică (*b*) și greutatea specifică (*a*) a soluției K_2CO_3.

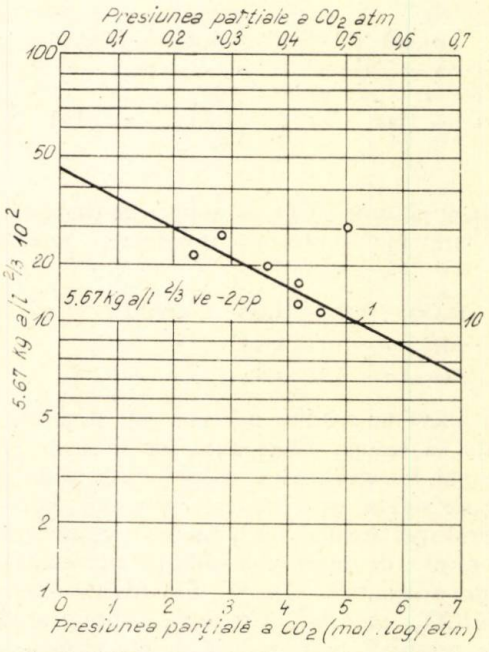


Fig. 8. Influența presiunii parțiale a CO_2 asupra coeficientului de absorbție pentru soluția fierbinte de carbonat de potasiu 40%.

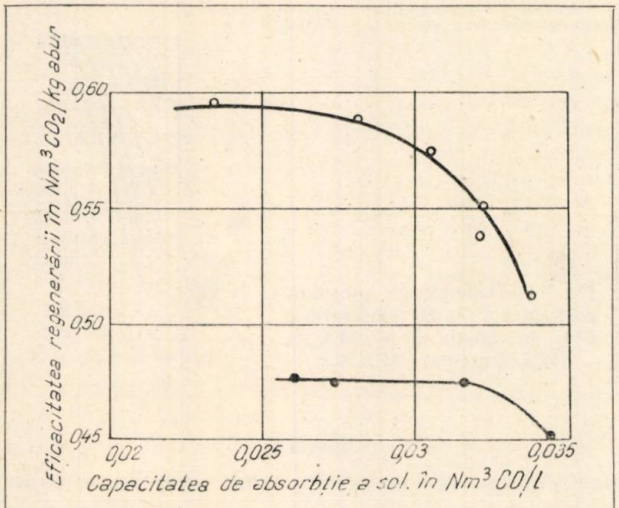


Fig. 9. Influenţa gradului de purificare a gazului şi a capacităţii de absorbţie a soluţiei asupra intensităţii regenerării (presiunea în absorbţie 21 atm.);
O de la 20 la 2% CO_2; ● de la 20 la 0,6% CO_2.

drept catalizatori pentru mărirea vitezei de reacţie dintre CO_2 dizolvat şi soluţia de K_2CO_3, şi drept inhibitori de coroziune:

$$2K_3AsO_3 + 6CO_2 + 3H_2O = 6KHCO_3 + As_2O_3.$$

Activitatea soluţiei de carbonat de potasiu cu trioxid de arsen măreşte viteza de absorbţie, respectiv desorbţie a CO_2, micşorînd considerabil conţinutul de bicarbonat la regenerare faţă de carbonatul de potasiu pur. Dacă leşia rămîne în contact cu oxigenul un timp mai îndelungat, este oxidată, rezultînd arseniat, care există în soluţie sub formă de ioni AsO_4^{3-} după reacţia:

$$2K_3AsO_3 + O_2 = 2K_3AsO_4.$$

Această reacţie nu este dorită deoarece scade capacitatea de absorbţie a soluţiei. Este necesar să se evite pătrunderea aerului în leşia de spălare. De asemenea, soluţia de carbonat de potasiu activată este sensibilă şi faţă de H_2S, conţinut eventual în

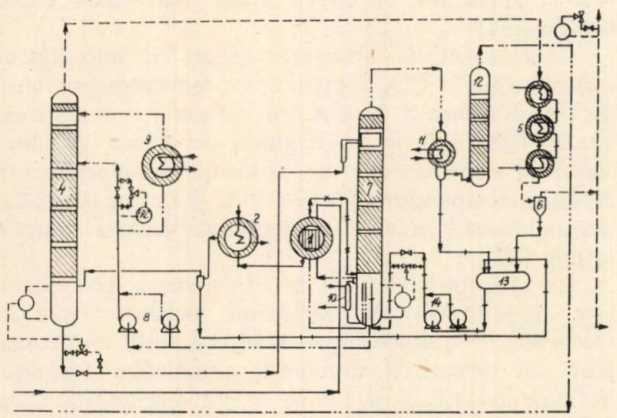


Fig. 10. Instalaţia de spălare a CO_2 din gazul convertit cu soluţie fierbinte K_2CO_3 sub presiune:

1 — evaporator soluţie; *2, 5* — răcitor gaze cu apă; *3, 6* — separator condens; *4* — coloana de spălare a CO_2; *7* — coloana de regenerare a soluţiei; *8, 14* — pompe soluţie şi condens; *9* — răcitor soluţie; *11* — răcitor CO_2; *12* — răcitor CO_2 cu stropire apă; *13* — rezervor condens.
— gaz cracat; - - - gaz spălat; — · — leşie cu CO_2; — · · — leşie regenerată; — · · · — bioxid de carbon; apă; —X— abur.

gazul de spălare. Ionii de sulfură care se formează în leşie reduc viteza de reacţie a leşiei faţă de bioxidul de carbon şi au un efect catalitic de accelerare a formării arseniatului în prezenţa oxigenului. Din această cauză la atingerea unei concentraţii de sulfură de 0,2 g sulf/l de soluţie se tratează soluţia de carbonat cu oxid de plumb.

Schema instalaţiei industriale Giammarco-Vetrocoke de absorbţia CO_2 cu soluţie de carbonat de potasiu fierbinte este dată în figura 10. Parametrii tehnologici de funcţionare ai instalaţiei sînt conform tabelei 5.

Tabela 5

PARAMETRII TEHNOLOGICI AI INSTALAŢIEI INDUSTRIALE GEAMMARCO – VETROCOKE

1. La intrarea gazului în absorber:		
— presiunea	18 at	
— temperatura	164°C	
— compoziţia	CO_2	16,72% vol.
	CO	1,75%
	H_2	60,84%
	N_2	20,25%
	CH_4	0,20%
	Ar	0,24%
2. La ieşirea gazului din absorber:		
— presiunea	min 17 at	
— temperatura	35°C	
— compoziţia	CO_2	0,80% vol.
	CO	2,09%
	H_2	72,45%
	N_2	24,14%
	CH_4	0,24%
	As	0,28%
3. Bioxidul de carbon obţinut:		
— presiunea	1,07 at	
— temperatura	40°C	
4. Compoziţia leşiei:		
200 kg K_2O/m^3	sub formă de KOH sau K_2CO_3	
150 kg As_2O_3/m^3		
circa 0,2 kg agent spumant $/m^3$		
5. Leşia regenerată la 58°C:		
— conţinutul de CO_2	0,08 mol/mol K_2CO_3	
— greutatea specifică	1,340 kg/l	
— căldura specifică	0,68 kcal/kg°C	
— viscozitatea dinamică	1,3 C.P.	
— coeficientul de conductibilitate termică	0,46 kcal/m	
— punctul iniţial de cristalizare	la circa 10°C	
6. Leşia îmbogăţită la 80°C:		
— conţinutul de CO_2	0,65 mol/mol K_2CO_3	
— greutatea specifică	1,340 kg/l	
— căldura specifică	0,62 kcal/kg°C	
— viscozitatea dinamică	0,95 C.P.	
— coeficientul de conductibilitate termică	0,47 kcal/mh°C	
— punctul de începere a cristalizării	circa 43°C	
7. La presiunea de 18 atm, 1 m^3 de soluţie absoarbe circa 27 Nm^3CO_2		

Consumurile specifice per tona de amoniac sînt următoarele: 25,4 kWh; 8 m^3 apă de răcire; 01—0,4 kg As_2O_3 şi 0,8 kg carbonat de potasiu.

Absorbţia bioxidului de carbon cu carbonat de potasiu fierbinte prezintă avantajele: se folosesc gazele calde după conversia CO cu vapori de apă, instalaţia e simplă, consumuri mici de energie electrică şi abur, pierderi mici de gaz de sinteză şi, ca

urmare, bioxid de carbon de 98% în gazul desorbit, coroziune mult mai mică [19 și 32].

Prin folosirea absorbției CO_2 din gaz cu soluție de 40% K_2CO_3 la 121°C și 20 atm în mai multe trepte și a regenerării soluției sub vid se poate scădea conținutul de CO_2 rezidual în gazul tratat la 0,02%. Consumul de abur nu este mai mare decît pentru instalația de absorbție într-o singură treaptă. Prin folosirea absorbției CO_2 în soluție de K_2CO_3 fierbinte într-o coloană cu talere procedeul se poate moderniza în continuare.

III. ABSORBȚIA BIOXIDULUI DE CARBON DIN GAZUL DE SINTEZĂ CU SOLUȚII DE ETANOLAMINE

Procedeul de absorbție a gazelor acide cu etanolamine a fost realizat de R. R. Bottonson, în anul 1930. Pentru absorbția CO_2 din gazele convertite se folosește soluție de M.E.A. și D.E.A., care au putere mare de absorbție și sînt stabile. Etanolaminele absorb și H_2S din gaze, a cărui viteză de absorbție este mai mare decît a CO_2 [25]. Absorbția concomitentă a CO_2 și H_2S pentru gazele obținute prin cracarea gazului metan românesc nu prezintă interes practic, deoarece sulful din gazul metan nu depășește 5—10 mg/m³ și în funcție de procedeul de cracare a metanului acesta se desulfurează prin metode uscate de absorbție și catalitic.

Etanolaminele conțin grupele HO^- și $-NH_2$. Prezența grupei hidroxil mărește solubilitatea în apă și scade presiunea de vapori, iar prezența grupei amino dă soluției caracterul alcalin pentru absorbția CO_2. Reacțiile care au loc prin absorbția CO_2 cu M.E.A. sînt următoarele [29 și 26]:

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O = (RNH_3)_2\,CO_3. \quad (1)$$

$$(RNH_3)_2\,.\,CO_3 + H_2O + CO_2 = 2(RNH_3)\,.\,HCO_3 \quad (2)$$

$$2RNH_2 + CO_2 = RNH - COO - NH_3R. \quad (3)$$

Reacțiile au loc cu degajare de căldură.

Pentru concentrația de 0,4 g mol CO_2 la 1 g mol M.E.A., căldura de reacție degajată este de circa 458 kcal/kg gaz. Temperaturile cuprinse între 20 și 50°C favorizează deplasarea echilibrului spre dreapta, iar temperaturi mai mari de 105°C deplasează echilibrul spre stînga, cu eliminarea CO_2.

Presiunea parțială a CO_2 în fază gazoasă și în fază lichidă determină echilibrul și solubilitatea CO_2 în M.E.A. Capacitatea mare de absorbție a CO_2 de soluția de M.E.A. și D.E.A. se explică prin aceea că M.E.A. reacționează direct cu CO_2 dizolvat, după reacția de formare a carbonaților și prin marea alcalinitate a soluțiilor.

Date comparative între indicatorii diferitelor amine sînt date în tabela 6 pentru soluții echivalente de 2,5 N [24].

La instalațiile de purificare a CO_2 cu M.E.A., concentrația soluției folosite variază între 15 și 20%. Micșorarea concentrației aminelor micșorează coroziunea aparaturii de oțel carbon, ca urmare a micșorării concentrațiilor compușilor aminei cu CO_2. Prin mărirea concentrației amine se micșorează recirculația soluției, însă nu mult, pentru că la același raport CO_2: M.E.A. presiunea de vapori a CO_2 este mai mare asupra soluției mai concentrate, crește temperatura soluției ca urmare a micșorării volumului soluției și

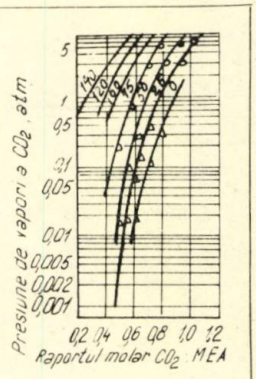


Fig. 11. Dependența presiunii parțiale a CO_2 de concentrație CO_2 în soluție 2 N M.E.A. (12,2% greutate M.E.A.).

Tabela 6

DATE COMPARATIVE ÎNTRE INDICATORII DIFERITELOR AMINE

Indicatorul	Etanolamina		
	M.E.A.	D.E.A.	T.E.A.
Greutatea moleculară	61,1	105,1	149,2
Concentrația, în %	15,2	25,5	36,0
Prețul, în dolari/l	0,09	0,13	0,20
Presiunea de vapori la 38°C at	0,002	0,000007	0,000007
mm Hg	1,55	0,005	0,005

deci se mărește și presiunea de vapori a CO_2 asupra soluției [23 și 28].

Solubilitatea CO_2 în M.E.A. crește cu atît mai mult cu cît diferența dintre presiunea parțială a CO_2 în fază gazoasă și în fază lichidă este mai mare și se micșorează aproape liniar cu creșterea temperaturii. Concentrația CO_2 în soluție în Nm^3CO_2/m^3 soluție scade cu creșterea temperaturii și crește cu presiunea parțială a CO_2 în atm (fig. 11). În prezența H_2S se micșorează solubilitatea în soluție de M.E.A. Temperatura în coloana de absorbție depinde de conținutul în CO_2 al gazului de sinteză. Dacă gazul care intră în coloană conține peste 5% CO_2, este necesară o recirculație intensă a soluției, pentru ca la partea superioară a coloanei gazul să se răcească cu soluția regenerată pînă la o temperatură cu cîteva grade mai mare ca a soluției [27].

Coeficientul de absorbție crește cu micșorarea concentrației în CO_2 a gazului, cu reducerea gradului de transformare a M.E.A. în carbonat, cu mărirea vitezei lichidului și nu depinde de viteza gazului. Valoarea coeficientului de absorbție se mărește cu creșterea temperaturii pînă la 50°C și începe să scadă din momentul în care se depășește această temperatură [29].

La absorbția CO_2 cu M.E.A., viteza procesului este determinată de rezistența peliculei lichide. Desorbția CO_2 din soluția de M.E.A. este un proces greu, ca urmare a stabilității compușilor formați. Soluțiile de D.E.A. și T.E.A. se pot regenera de CO_2 prin încălzirea soluției la presiunea atmosferică. Soluțiile de M.E.A. se regenerează prin creșterea temperaturii ca urmare a creșterii presiunii în coloana de regenerare. (fig. 12). În tabela următoare se arată influența presiunii la gradul de regenerare al soluției de M.E.A. (tabela 7).

Tabela 7

INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA GRADULUI DE REGENERARE AL SOLUȚIEI DE M.E.A.

Presiunea de regenerare at	Temperatura	Conținutul de CO_2 în soluție			Cantitatea de CO_2 degajat, Nm^3/m^3	Concentrația M.E.A., % gr.
		după absorbție Nm^3/m^3	după regenerare			
			Nm^3/m^3	Nm^3CO_2/m^3 la 1% M.E.A.		
0,14	104	42,6	20,2	0,82	22,4	24,7
0,18	107	18,1	17,2	0,72	20,9	24,0
2,25	137	40,4	6,7	0,29	33,7	23,2
2,11	133	50,5	7,5	0,24	53,0	31,4
2,53	139	62,0	5,2	0,16	56,8	32,3
3,16	147	58,3	3,7	0,11	54,6	33,5
3,16	147	55,3	4,5	0,13	50,8	34,5

Descrierea instalației de eliminare a CO_2 din gazele de sinteză cu M.E.A. este dată în figura 13, la presiunea de 17,5 atm. Procesul este continuu și constă în absorbția CO_2 în soluții de M.E.A., la temperaturi de circa 40°C, și regenerarea ulterioară a soluțiilor epuizate prin încălzire peste punctul de fierbere 103—105°C. Soluția de M.E.A. saturată conține 42,2 l CO_2/l de soluție, iar soluția regenerată conține 11,3 l CO_2/l de soluție de M.E.A. 20%. Regenerarea se face la temperatura de 110°C, cu abur, direct la presiunea de 2,8 atm. Gazul purificat conține 0,2% CO_2. Puritatea și *p*H-ul soluției se mențin constante prin scoaterea din coloana de regenerare a unei cantități de soluție care se distilă.

Spălarea cu M.E.A. a CO_2 din gazele de sinteză se folosește industrial pentru gazele care conțin cantități mici de CO_2 și este urmată de spălarea cu soluție de NaOH sau metanizare. Un avantaj al spălării gazului de sinteză cu M.E.A. este acela că se obține gaz de expansiune cu un conținut ridicat de CO_2 (circa 95—98%) și nu sînt pierderi de hidrogen cu gazul de expansiune. Dezavantajele constau în: coroziune mare a instalației, pierdere de amină și consum mare de abur la regenerare. Coroziunea crește cu temperatura și cu creșterea CO_2 în soluția absorbantă, în prezența apei. Mecanismul de coroziune constă în reacția dintre fierul metalic și acidul carbonic cu formare de bicarbonat de fier solubil. Prin creșterea temperaturii, acesta degajă CO_2 și se depune carbonat de fier insolubil; de asemenea, fierul se poate precipita și prin hidroliză. Coroziunea se reduce prin distilarea soluțiilor M.E.A. cu eliminarea gazelor de distilare și folosirea de inhibitori de tipul monovanadatului de sodiu.

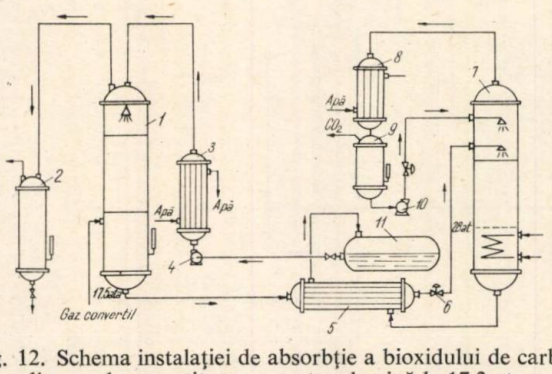


Fig. 12. Schema instalației de absorbție a bioxidului de carbon din gazul convertit cu monoetanolamină la 17,3 at:

1 — coloană de absorbție; *2* și *9* separatoare; *3* și *8* — răcitoare; *4* și *10* — pompe centrifuge; *5* — schimbător de căldură; *6* — ventil de reducere a presiunii; *7* — coloană pentru regenerarea soluției; *11* — rezervor.

Concluzii

Absorbția CO_2 din gazul de sinteză pînă la 0,2—0,5% cu carbonat de potasiu fierbinte este mai economică decît spălarea cu apă sau M.E.A. sub presiune. Față de spălarea cu apă, la spălarea cu carbonat de potasiu fierbinte la presiune se reduc: volumul de investiții, pierderile de hidrogen, consumul de energie electrică. Față de spălarea cu M.E.A., spălarea cu carbonat de potasiu are avantajul că se regenerează mai ușor, consumă mai puțin abur și pierderi mai mici de chimicale. Față de M.E.A. și spălarea cu apă, prezintă avantajul că este mai puțin corosivă [13].

În instalațiile din țară la care reformarea metanului se realizează la presiune este economic ca spălarea cu apă să fie înlocuită cu spălare cu carbonat de potasiu fierbinte. Prin aceasta, se reduc considerabil consumul de energie electrică, pierderile de hidrogen, obținîndu-se bioxid de carbon de 95—98%.

Bibliografie

1. Dods, W. S., Stutzman, L. F. și Solami, B. J. În: Ing. Eng. Chem., **1(1)**, 1956, p. 94.
2. Sharp, R. În: Chem. Process Eng., **39**, 1958, p. 269—286.
3. Kohl, A. L. și Risenfeld, F. S. Mo. Graw Hill Brok Company, Inc., New York, Toronto — London, 1960.
4. Vancini, C. A. La Sintesi del Ammoniac.
5. Blasiac, Goshimizdat, Moscova, 1961, p. 279—294.
6. Mika, V. În: Chem. Listy, **52**, mai 1958, p. 864—868.
7. Jilek, J. În: Poliva, **37**, febr. 1957, p. 46—57.
8. Howghton, G. În: Chem. Eng. Sci, 7, 1957, p. 26—38.
9. Hayakawa, T. În: Bull. Tokyo Inst. Technol., **B**. 1958, p. 53—62, (Engl.).
10. Benson, H. E., Field, J. H. și Jineson, R. M. În: Chem. Eng. Progr., **50**, 1954, p. 356.
11. Benson, H. E., Field, J. H. și Haynes. În: Chem. Eng. Progr., **52**, 1956, p. 433.
12. Buck, B. O. Leit ch. A.R.A. În: Oil and Gas J., **56** (38), sept. 22, 1958, p. 99—103.
13. Eickmeyer, A. G. În: Chem. Eng. **17**, 1958, p. 113.
14. Crow et al. În: Oil and Gas J., **47**, 1958, p. 97.
15. Plit, I. G. În: J. Prikl. Him., 1956, p. 9.
16. Gaumoud, P. În: Ind. Chim., **46**, febr. 1959, p. 38—40.
17. *** Che. Constr. Camp. EP, 770 493 din 23/3 1955.
18. Erkneer, A. În: Chem. Eng. Progr. 58/89—91/1962.
19. Trail, H. S. În: Chem. Eng. Progr. **57**, 1961, p. 34, 81, 84.
20. Goldberg, N. A. În: Him. Prom. sept. 1961, p. 630—636.
21. Roper, G. H. În: Chem. Eng, Sc., **4**, dec. 1955, p. 255—264.
22. Kischinevskii, M. G. În: J. Prikl. Him., **30**, febr. 1957, p. 185—194.
23. Feagan, R. A., Lamber, H. L. și Rahmes, M. H. În: Petrol. Refiner, **33** (6), iun. 1954, p. 167.
24. Leibus, A. G. și Snerson, A. L. În: J.H.P., **23**, nr. 11, 1950, p. 1 176.
25. Kristenzen, H. În: Chim. et Ind., **73**, ian. 1955, p. 69—77.
26. Giani, A. În: Chim. et Ind. (Milano), **42**, 1960, p. 849—853.
27. Gelperin, N. I. În: Gaz. Prom., **6**, nr. 12, 1961, p. 46—51.
28. *** Purificarea gazelor cu M.E.A. În: Gaz. Prom., 5 mai 1960, p. 48—51.
29. Giani, A. În: Ric. Sci., **30**, mai 1960, p. 658—666.
30. Cappoch, P. D. Distilers, G. Ltd. E. P. 788404 din 24.IV.1955.
31. Watkins, J. W. În: Kincheloe, G. W. Corosion, **14** (7), 1958, p. 55—58.
32. Hoogendoorn, J. K. În: Trans. Inst. Chem. Comp., **41**, 1963, p. 264—271.
33. Constantinescu, M. Brevet R.S.R. nr. 53 355/18.03.1967.

L. Badea

MODELAREA MATEMATICĂ A FLUXURILOR DE MATERIALE DIN INSTALAȚIILE PETROCHIMICE

Elaborarea unui model matematic al fluxului de materiale dintr-o instalație petrochimică implică în general:

— întocmirea schemei fluxului de materiale al instalației pe faze, ținînd seama de natura procesului și de nivelul de adîncire al interpretării rezultatelor;

— stabilirea bilanțului de materiale pe faze, pe baza unei metode care să permită legarea fazelor între ele printr-un sistem de ecuații;

— alegerea criteriului de optimizare, stabilirea funcției de eficiență și a restricțiilor acesteia.

Aplicarea unor metode matematice moderne pentru determinarea extremului unei funcții (programarea liniară, programarea neliniară, programarea parametrică, programarea dinamică etc.), pe de o parte, și folosirea pe scară largă a calculatoarelor electronice pentru efectuarea rapidă și precisă a calculelor, pe de altă parte, permit elaborarea și rezolvarea unor modele matematice ale fluxului de materiale cu un număr mare de ecuații și variabile.

Modelele matematice ale fluxurilor de materiale fac posibil controlul riguros al bilanțurilor de materiale, în cazul unor variații ale mărimilor acestuia, și de asemenea, pentru o funcție de eficiență considerată, optimizarea fluxului de materiale.

1. Schema generală a unui flux de materiale dintr-o instalație cu funcționare continuă

Se consideră un flux de materiale format din n faze (fig. 1). Materiile prime, produsele intermediare și produsele finite sînt amestecuri ale componentului oarecare i ($i = A, B, \ldots, W$).

Faza 1 este aceea la care se face alimentarea cu produs proaspăt (materie primă) de bază, faza m este o fază intermediară, iar faza n — faza din care rezultă produsul finit principal.

Există posibilitatea ca la un moment dat o fază oarecare a fluxului să fie alimentată cu:

— produse proaspete (materii prime);

— produse intermediare rezultate din propria fază (produse recirculate);

— produse intermediare rezultate de la o altă fază.

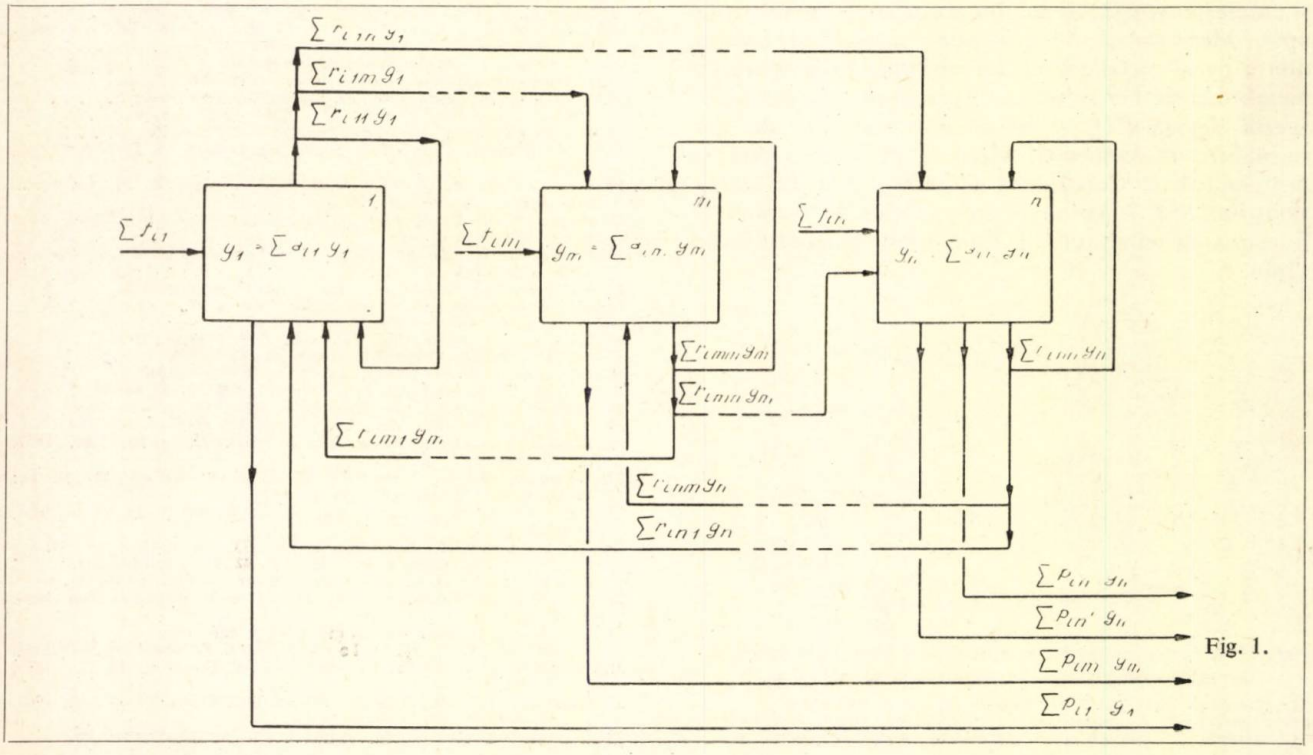


Fig. 1.

Dintr-o fază oarecare pot rezulta:

— produse intermediare care alimentează o altă fază;

— produse intermediare care urmează a fi recirculate;

— produse finite principale;

— produse finite secundare sau reziduale.

Pentru simplificare se consideră că fiecare dintre fazele $1 \ldots, m, \ldots, n$ este alimentată cu cîte un singur produs proaspăt ($\Sigma f_{ij} \cdot g_j$), — produs intermediar rezultat de la fiecare dintre celelalte faze ($\Sigma r_{ikj} \cdot g_k$) și — produs recirculat ($\Sigma r_{ijj} \cdot g_j$) și că din fiecare fază rezultă cîte un singur produs recirculat ($\Sigma r_{ijj} \cdot g_j$), — produs intermediar care este distribuit celorlalte faze ($\Sigma r_{ijk} \cdot g_j$), — produs principal ($\Sigma p_{ij} \cdot g_j$) și — produs secundar sau rezidual ($\Sigma p_{ij'} \cdot g_j$).

2. Bilanțul de materiale pe componenți și pe faze

Pentru un proces oarecare variația bilanțului de materiale al componentului i și faza j este dată de ecuația:

$$a_{ij}\, dg_j = df_{ij} + r_{ijj}\, dg_j + r_{ikj}\, dg_k \qquad (1.1)$$

g_j, g_k este greutatea tuturor componenților care alimentează faza j, respectiv — faza k, în unitatea de timp;

f_{ij} — greutatea componentului i în produsul proaspăt care alimentează faza j, în unitatea de timp;

a_{ij} — raportul dintre greutatea componentului oarecare i în amestecurile care alimentează faza j și mărimea g_j;

r_{ijj}, r_{ikj} — raportul dintre greutatea componentului i în amestecul care rezultă din faza j, respectiv — faza k, și alimentează faza j și mărimea g_j, respectiv — g_k.

Integrînd ecuația (1.1) pentru toată mărimea f_{ij}

$$\int_0^{g_j} a_{ij}\, dg_j = \int_0^{f_{ij}} df_{ij} + \int_0^{g_j} r_{ijj}\, dg_j + \int_0^{g_k} r_{ikj}\, dg_k$$

se obține pentru un proces staționar la care mărimile a_{ij}, r_{ijj} și r_{ijk} sînt constante:

$$a_{ij}\, g_j = f_{ij} + r_{ijj}\, g_j + r_{ikj}\, g_k \qquad (1.2)$$

sau:

$$(a_{ij} - r_{ijj})\, g_j = r_{ikj}\, g_k + f_{ij} \qquad (1.3)$$

În baza ecuației (1.3) bilanțul de materiale pe faze și componenți ai instalației formate din n faze la care participă amestecuri ale componentului oarecare i ($i = A, B, \ldots, W$) (fig. 1) este:

$$(a_{A1} - r_{A11})\, g_1 = r_{A21}\, g_2 + \ldots + r_{Am1}\, g_m + \ldots + r_{An1}\, g_n + f_{A1} \qquad (2.1A)$$

$$(a_{B1} - r_{B11})\, g_1 = r_{B21}\, g_2 + \ldots + r_{Bm1}\, g_m + \ldots + r_{Bn1}\, g_n + f_{B1} \qquad (2.1B)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(a_{W1} - r_{W11})\, g_1 = r_{W21}\, g_2 + \ldots + r_{Wm1}\, g_m + \ldots + r_{Wn1}\, g_n + f_{W1} \qquad (2.1W)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(a_{Am} - r_{Amm})\, g_m = r_{A1m}\, g_1 + \ldots + r_{A(m-1)m}\, g_{m-1} + r_{A(m+1)m}\, g_{m+1} + \ldots + r_{Anm}\, g_n + f_{Am} \qquad (2.mA)$$

$$(a_{Bm} - r_{Bmm})\, g_m = r_{B1m}\, g_1 + \ldots + r_{B(m-1)m}\, g_{m-1} + r_{B(m+1)m}\, g_{m+1} + \ldots + r_{Bnm}\, g_n + f_{Bm} \qquad (2.mB)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(a_{Wm} - r_{Wmm})\, g_m = r_{W1m}\, g_1 + \ldots + r_{W(m-1)m}\, g_{m-1} + r_{W(m+1)m}\, g_{m+1} + \ldots + r_{Wnm}\, g_n + f_{Wm} \qquad (2.mW)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(a_{An} - r_{Ann})\, g_n = r_{A1n}\, g_1 + \ldots + r_{Amn}\, g_m + \ldots + r_{A(n-1)n}\, g_{n-1} + f_{An} \qquad (2.nA)$$

$$(a_{Bn} - r_{Bnn})\, g_n = r_{B1n}\, g_1 + \ldots + r_{Bmn}\, g_m + \ldots + r_{B(n-1)n}\, g_{n-1} + f_{Bn} \qquad (2.nB)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(a_{Wn} - r_{Wnn})\, g_n = r_{W1n}\, g_1 + \ldots + r_{Wmn}\, g_m + \ldots + r_{W(n-1)n}\, g_{n-1} + f_{Wn} \qquad (2.nW)$$

3. Modelul matematic al fluxului de materiale

Se consideră că A este componentul principal în materia primă de bază și B — în produsul finit principal.

Înlocuind în ecuațiile (2.1A) — (2.nW), $f_{A1} = 100$ unități de greutate/unitatea de timp, $g_j = x_j$ și $f_{ij} = x_{ij} = x_{i'j}$ ($i' = B, C, \ldots, W$) se obține un sistem de s ecuații cu t necunoscute.

Deoarece în practică participarea componenților în amestecurile care alimentează fazele este diferită, numărul de ecuații poate fi mai mic, egal sau mai mare decît numărul necunoscutelor.

Sistemul de s ecuații cu t necunoscute poate fi transformat într-un sistem de s ecuații cu s necunoscute. În acest scop dacă $s > t$ se consideră că produsele sînt formate dintr-un număr mai mic de componenți, se exprimă cantitățile unor componenți în funcție de cantitățile altor componenți sau se adună unele ecuații.

Dacă $s < t$ se pot adăuga unele ecuații care să reprezinte condiții suplimentare impuse fluxului de materiale, sau se consideră constante unele variabile.

Modelul matematic reprezentat de un sistem de s ecuații cu s necunoscute poate servi pentru calculul variantelor de bilanț de materiale al instalației respective.

Optimizarea unui flux de materiale implică stabilirea unui criteriu de optimizare și ca o expresie a acestuia stabilirea unei funcții de eficiență.

Criteriul de optimizare al fluxului de materiale este repartiția componenților, care participă în materiile prime, produsele intermediare, produsele finite principale și produsele finite secundare sau reziduale, astfel încît să fie satisfăcută funcția de eficiență considerată.

Funcția de eficiență poate exprima:

— cantitatea maximă de produs finit principal;

$$(\max)\ z_1 = p_{Bn}\, g_n \qquad (3.1)$$

— cantitatea minimă de produse secundare sau reziduale:

$$(\min)\ z_1' = \Sigma p_{i1} \cdot g_1 + \ldots + \Sigma p_{im} \cdot g_m + \ldots + \Sigma p_{in} \cdot g_n \qquad (3.2)$$

— cantitatea minimă de component i în produsele secundare sau reziduale:

$$(\min)\ z_2' = p_{i1} g_1 + \ldots . p_{im} g_m + \ldots . + p_{in'} g_n \quad (3.3)$$

— cantitatea minimă de materii prime care alimentează fazele 2, 3, . . . , n :

$$(\min)\ z_3' = \Sigma f_{i2} + \ldots . + \Sigma f_{im} + \ldots . + \Sigma f_{in} \quad (3.4)$$

p_{ij}, $p_{ij'}$ este raportul dintre greutatea componentului i în amestecul principal, respectiv — secundar sau rezidual, care rezultă din faza j și mărimea g_j.

Modelul matematic pentru optimizarea fluxului de materiale se construiește cu ajutorul uneia dintre funcțiile de eficiență (3.1) — (3.4) și a restricțiilor constituite de către ecuațiile bilanțului de materiale pe faze și componenți:

$$(\max)z \text{ sau } (\min)z' = y \quad (4.0)$$

cu restricțiile:

$$(a_{A1} - r_{A11})\, x_1 - r_{A21}\, x_2 - \ldots . - r_{Am1}\, x_m - \ldots . - r_{An1}\, x_n = 100 \quad (4.1A)$$

$$(a_{B1} - r_{B11})\, x_1 - r_{B21}\, x_2 - \ldots - r_{Bm1}\, x_m - \ldots . - r_{Bn1}\, x_n - x_{B1} = 0 \quad (4.1B)$$

. . . . . .

$$(a_{W1} - r_{W11})\, x_1 - r_{W21}\, x_2 - \ldots . - r_{Wm1}\, x_m - \ldots . - r_{Wn1}\, x_n - x_{W1} = 0 \quad (4.1W)$$

. . . . . .

. . . . . .

$$- r_{A1m} x_1 - \ldots - r_{A(m-1)m} x_{m-1} + (a_{Am} - r_{Amm})\, x_m - r_{A(m+1)m} x_{m+1} - \ldots - r_{Anm} x_n - x_{Am} = 0 \quad (4.mA)$$

$$- r_{B1m} x_1 - \ldots - r_{B(m-1)m} x_{m-1} + (a_{Bm} - r_{Bmm})\, x_m - r_{B(m+1)m}\, x_{m+1} - \ldots - r_{Bnm}\, x_n - x_{Bm} = 0 \quad (4.mB)$$

. . . . . .

$$- r_{W1m} x_1 - \ldots - r_{W(m-1)m} x_{m-1} + (a_{Wm} - r_{Wmm})\, x_m - r_{W(m+1)m}\, x_{m+1} - \ldots - r_{Wnm} x_n - x_{Wm} = 0 \quad (4.mW)$$

. . . . . .

. . . . . .

$$- r_{A1n} x_1 - \ldots - r_{Amn} x_m - \ldots - r_{A(n-1)n} x_{n-1} + (a_{An} - r_{Ann})\, x_n - x_{An} = 0 \quad (4.nA)$$

$$- r_{B1n} x_1 - \ldots - r_{Bmn} x_m - \ldots - r_{B(n-1)n} x_{n-1} + (a_{Bn} - r_{Bnn})\, x_n - x_{Bn} = 0 \quad (4.nB)$$

. . . . . .

$$- r_{W1n} x_1 - \ldots - r_{Wmn} x_m - \ldots - r_{W(n-1)n} x_{n-1} + (a_{Wn} - r_{Wnn})\, x_n - x_{Wn} = 0 \quad (4.nW)$$

$$x_v \geqslant 0 \quad (v = 1, 2, \ldots, n, \mathrm{B1}, \ldots, W1, \ldots, t = \mathrm{W}n) \quad (4.nW + 1)$$

y este expresia funcției de eficiență considerate.

Ecuația (4 . $nW + 1$) reprezintă condiția de nenegativitate a variabilelor x_v.

Restricțiile (4.1A) — (4.nW) constituie un sistem de $s = nW$ ecuații cu $t = Wn$ necunoscute la care $s < t$.

Se constată că în sistemul de ecuații (4.1A)—(4.nW) cantitățile de produse intermediare sînt exprimate ca produse ale constantelor r_{ijk} și ale mărimilor variabile $g_j = x_j$.

Alte modele matematice se pot obține considerînd unele cantități de produse intermediare ca mărimi variabile independente de mărimile g_j. Este evident că la aceste modele numărul de ecuații care reprezintă restricțiile este mai mic decît numărul de ecuații ale sistemului (4.1A) — (4.nW).

Dacă se consideră, de exemplu, variabile cantitățile de component C, care rezultă de la faza m și alimentează celelalte faze, se notează:

$$r_{Cm1}\, x_m = x_{Cm1}$$

. . . . . .

$$r_{Cmm}\, x_m = x_{Cmm}$$

. . . . . .

$$r_{Cmn}\, x_m = x_{Cmn}$$

Admițînd că amestecul de componenți rezultat de la faza m care alimentează celelalte faze are compoziție constantă, se exprimă:

$$r_{i''mj}\, x_m = \frac{r_{i''mj}\, x_m}{r_{Cmj}\, x_m}\, r_{Cmj}\, x_m = \frac{r_{i''mj}}{r_{Cmj}}\, x_{Cmj} \quad (5)$$

$$(i'' = A,\ B,\ D, \ldots, W)$$

Este necesară, în majoritatea cazurilor, completarea sistemului de ecuații reprezentînd restricțiile cu o ecuație care exprimă egalitatea dintre suma mărimilor variabile x_{Cmj} și cantitatea de component C rezultată din faza m care este distribuită celorlalte faze.

$$x_{Cm1} + \ldots + x_{Cmm} + \ldots + x_{Cmn} = (r_{Cm1} + \ldots + r_{Cmm} + \ldots + r_{Cmn})\, x_m \quad (6)$$

Înlocuind în sistemul de ecuații (4.1A) — (4.nW) mărimile $r_{Cmj}\, x_m$ cu variabilele x_{Cmj} și adăugînd sistemului de ecuații obținut ecuația (6) rezultă următorul model matematic:

$$(\max)\, z \text{ sau } (\min)\ z' = y \quad (7.0)$$

cu restricțiile:

$$(a_{A1} - r_{A11})\, x_1 - r_{A21}\, x_2 - \ldots - r_{A(m-1)1}\, x_{m-1} - r_{A(m+1)1}\, x_{m+1} - \ldots - r_{An1}\, x_n - r_{Am1}/r_{Cm1} \cdot x_{Cm1} = 100 \quad (7.1A)$$

$$(a_{B1} - r_{B11})\, x_1 - r_{B21} x_2 - \ldots - r_{B(m-1)1}\, x_{m-1} - r_{B(m+1)1}\, x_{m+1} - \ldots - r_{Bn1}\, x_n - x_{B1} - r_{Bm1}/r_{Cm1} \cdot x_{Cm1} = 0 \quad (7.1B)$$

$$(a_{C1} - r_{C11})\, x_1 - r_{C21}\, x_2 - \ldots - r_{C(m-1)1}\, x_{m-1} - r_{C(m+1)1}\, x_{m+1} - \ldots - r_{Cn1} x_n - x_{C1} - x_{Cm1} = 0 \quad (7.1C)$$

. . . . . .

$$(a_{W1} - r_{W11})\, x_1 - r_{W21}\, x_2 - \ldots - r_{W(m-1)1}\, x_{m-1} - r_{W(m+1)1}\, x_{m+1} - \ldots - r_{Wn1}\, x_n - x_{W1} - r_{Wm1}/r_{Cm1} \cdot x_{Cm1} = 0 \quad (7.1W)$$

. . . . . .

. . . . . .

$$- r_{A1m}x_1 - \ldots - r_{A(m-1)m}x_{m-1} + a_{Am}x_m -$$
$$- r_{A(m+1)m}x_{m+1} - \ldots - r_{Anm}x_n - x_{Am} -$$
$$- r_{Amm}/r_{Cmm} \cdot x_{Cmm} = 0 \qquad (7.mA)$$

$$- r_{B1m}x_1 - \ldots - r_{B(m-1)m}x_{m-1} + a_{Bm}x_m -$$
$$- r_{B(m+1)m}x_{m+1} - \ldots - r_{Bnm}x_n - x_{Bm} -$$
$$- r_{Bmm}/r_{Cmm} \cdot x_{Cmm} = 0 \qquad (7.mB)$$

$$- r_{C1m}x_1 - \ldots - r_{C(m-1)m}x_{m-1} + a_{Cm}x_m -$$
$$- r_{C(m+1)m}x_{m+1} - \ldots - r_{Cnm}x_n - x_{Cm} -$$
$$- x_{Cmm} = 0 \qquad (7.mC)$$

. . . . . .

$$- r_{W1m}x_1 - \ldots - r_{W(m-1)m}x_{m-1} + a_{Wm}x_m -$$
$$- r_{W(m+1)m}x_{m+1} - \ldots - r_{Wnm}x_n - x_{Wm} -$$
$$- r_{Wmm}/r_{Cmm} \cdot x_{Cmm} = 0 \qquad (7.mW)$$

. . . . . .

. . . . . .

$$- r_{A1n}x_1 - \ldots - r_{A(m-1)n}x_{m-1} - r_{A(m+1)n}x_{m+1} -$$
$$- \ldots - r_{A(n-1)n}x_{n-1} + (a_{An} - r_{Ann})x_n - x_{An} -$$
$$- r_{Amn}/r_{Cmn} \cdot x_{Cmn} = 0 \qquad (7.nA)$$

$$- r_{B1n}x_1 - \ldots - r_{B(m-1)n}x_{m-1} - r_{B(m+1)n}x_{m+1} -$$
$$- \ldots - r_{B(n-1)n}x_{n-1} + (a_{Bn} - r_{Bnn})x_n - x_{Bn} -$$
$$- r_{Bmn}/r_{Cmn} \cdot x_{Cmn} = 0 \qquad (7.nB)$$

$$- r_{C1n}x_1 - \ldots - r_{C(m-1)n}x_{m-1} - r_{C(m+1)n}x_{m+1} -$$
$$- \ldots - r_{C(n-1)n}x_{n-1} + (a_{Cn} - r_{Cnn})x_n -$$
$$- x_{Cn} - x_{Cmn} = 0 \qquad (7.nC)$$

. . . . . .

$$- r_{W1n}x_1 - \ldots - r_{W(m-1)n}x_{m-1} - r_{W(m+1)n}x_{m+1} -$$
$$- \ldots - r_{W(n-1)n}x_{n-1} + (a_{Wn} - r_{Wnn})x_n - x_{Wn} -$$
$$- r_{Wmn}/r_{Cmn} \cdot x_{Cmn} = 0 \qquad (7.nW)$$

$$- (r_{Cm1} + \ldots + r_{Cmm} + \ldots + r_{Cmn})x_m + x_{Cm1} +$$
$$+ \ldots + x_{Cmm} + \ldots + x_{Cmn} = 0 \qquad (7.nW + 1)$$

$$x_{v'} \geqslant 0 \qquad (v' = 1, 2, \ldots, n, B1, \ldots, Wn, \ldots,$$
$$\ldots Cm1, \ldots, t' = Cmn) \qquad (7.nW + 2)$$

Restricţiile (7.1*A*) — (7.nW + 1) constituie un sistem de $s' = nW + 1$ ecuaţii cu $t' = Cmn$ necunoscute la care $s' < t'$.

4. Rezolvarea modelelor matematice

Funcţia de eficienţă exprimată printr-una din ecuaţiile (3.1) — (3.4) este o ecuaţie liniară de forma:

$$z = \sum_{k=1}^{k=t''} c_k x_k, \qquad x_k \geqslant 0 \qquad (8.0)$$

iar restricţiile reprezentate de ecuaţiile (4.1*A*) — (4.nW) sau (7.1*A*) — (7.nW + 1) sînt sisteme de ecuaţii liniare de forma:

$$\sum_{k=1}^{k=t''} a'_{hk}x_k = b_h \qquad (h = 1,2, \ldots, s'') \qquad (8.1)$$

unde:

t'' este numărul de variabile nenegative (t sau t');
s'' — numărul de restricţii (s sau s');
a'_{hk} — elementele unei matrici de ordinul $s'' \times t''$.

Dacă se consideră că valorile mărimilor c_k şi a'_{hk} rămîn constante în intervalul de timp la care se referă optimizarea fluxului de materiale, rezolvarea modelelor matematice (4.0) — (4.nW) şi (7.0) — (7.nW + 1) este o problemă de programare liniară.

Mulţimea de t'' mărimi x_k ($x_k \geqslant 0$) care satisfac sistemul de ecuaţii (4.1A) — (4.nW) sau (7.1*A*) — (7.nW + 1) constituie o soluţie posibilă a acestuia.

Mulţimea de s'' mărimi x_h ($x_h \geqslant 0$) şi ($t'' - s''$) mărimi x_k ($x_k = 0$) care satisfac sistemul de ecuaţii (4.1*A*) — (4.nW) sau (7.1*A*) — (7.nW + 1) constituie o soluţie de bază.

Soluţia de bază care optimizează funcţia de eficienţă este soluţia optimă.

Pentru rezolvarea problemelor de programare liniară au fost elaborate o serie de algoritme bazate pe metoda iterativă a lui Danzig denumită şi simplex. Metoda constă din modificarea unei soluţii iniţiale pînă cînd funcţia de eficienţă ia valoarea optimă sau pînă cînd rezultă că nu există o soluţie optimă.

Deoarece numărul de variabile şi ecuaţii este considerabil în cazul fluxurilor de materiale cu un număr mare de faze şi componenţi, rezolvarea manuală a modelelor matematice respective necesită un timp îndelungat şi precizia de calcul poate fi necorespunzătoare. Se recomandă, în asemenea cazuri, folosirea calculatoarelor electronice.

În legătură cu modelul matematic (7.1*A*) — (7.nW + 1) se observă că mărimile $r_{Cmj}x_m$ pot fi considerate ca produse de două variabile: $x_{Cmj}x_m$. În acest caz se obţin o serie de restricţii neliniare, iar rezolvarea modelului matematic respectiv este o problemă de programare neliniară.

Se preferă — datorită complicaţiilor pe care le prezintă rezolvarea problemelor de programare neliniară — modelele matematice cu restricţii liniare.

În practica modelării fluxurilor de materiale din instalaţiile petrochimice apar cazuri cînd nu există o soluţie a modelului matematic (sistemul de ecuaţii format de către restricţii este nemărginit) sau cînd există o soluţie de bază dar aceasta nu este optimă. Obţinerea unei soluţii, optime impune în asemenea cazuri modificarea valorilor constantelor a'_{hk} prin schimbarea gradului de transformare a unor produse sau chiar modificarea schemei fluxului de materiale.

Un exemplu de optimizare a fluxului de materiale dintr-o instalaţie petrochimică cu ajutorul modelului matematic (7.0) — (7.nW + 2) va fi prezentat într-unul din numerele viitoare ale revistei.

Bibliografie

1. Ferguson, R. O. şi Sargent, L. P. Linear Programming, Fundamentals and Applications, New York, Toronto, London, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., 1958.
2. Kaufmann, A. Metode şi modele ale cercetării operaţionale, I, Bucureşti, Editura Ştiinţifică, 1967.
3. Mihoc, Gh. şi Nădejde, I. Programarea matematică. Bucureşti, Editura Ştiinţifică, 1966.
4. Naghiev, M. F. Ucenie o reţirculaţionih proţesah v himiceskoi tehnologhii, Baku, Azerbaigeanskoe Gosudarstvenoe Izdatelistvo, 1965.
5. Richter, K., Methoden der linearen Optimierung, Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1967.

O. Maior şi N. Arsenescu

ACETILAREA ŞI CARBOXILAREA 2-METILFENOXATINEI*

În continuarea unor lucrări privind reacţiile de orientare şi substituţie electrofilă în clasa fenoxatiinei (1—3), în această comunicare s-a urmărit comportarea 2-metilfenoxatiinei faţă de clorura de acetil şi pirocatechin-diclormetileneter în condiţiile reacţiei Friedel-Crafts.

Astfel, prin acetilarea 2-metilfenoxatiinei cu clorură de acetil în prezenţa clorurii de aluminiu anhidre se obţine 2-metil-3-acetilfenoxatiina (I).

Acest compus este transformat printr-o reacţie King în sarea de piridiniu (II), care prin hidroliză alcalină duce la 2-metil-3-carboxifenoxatiină (III).

Această substanţă a mai fost obţinută şi pe altă cale, şi anume, prin extinderea reacţiei Gross-Rusche-Mirsch [4].

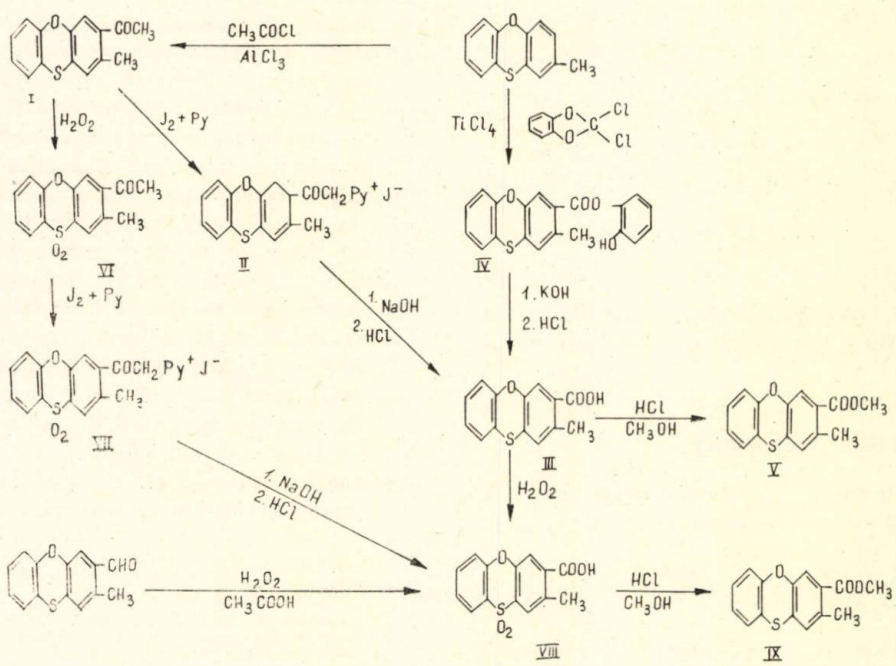
Se porneşte de la 2-metilfenoxatiina, care se tratează cu pirocatechindiclormetileneter în prezenţa tetraclorurii de titan, obţinîndu-se 2-metil-3-carboxifenoxatiin-pirocatechin esterul IV. Acest compus prin hidroliză duce la 2-metil-3-carboxifenoxatiină (III), substanţă care n-a dat depresiunea punctului mixt de topire cu acelaşi compus obţinut prin reacţia King.

Acidul III a fost caracterizat şi prin esterul metilic corespunzător V.

Tratarea acidului (III) cu apă oxigenată 30% în mediu de acid acetic glacial duce la 2-metil-3-carboxifenoxatiin-10,10-dioxid (VIII), care prin esterificare cu metanol în prezenţa acidului clorhidric gazos se transformă în esterul metilic (IX).

Oxidînd cetona (I) cu apă oxigenată 30%, se obţine 2-metil-3-acetilfenoxatiin-10,10-dioxidul (VI), de la care printr-o reacţie King prin intermediul sării de piridiniu (VII) se obţine acelaşi acid (VIII).

2-metil-3-carboxifenoxatiin-10,10-dioxidul (VIII) a mai fost obţinut şi prin oxidarea 2-metil-3-formilfenoxatiinei.



Avînd în vedere că structura 2-metil-3-formilfenoxatiinei a fost dovedită într-o lucrare anterioară [2], reiese că atît prin acetilare cît şi prin carboxilarea 2-metilfenoxatiinei noul substituent intră în poziţia 3 din nucleul heterociclic.

* Lucrarea a fost prezentată la Sesiunea de comunicări a Societăţii de ştiinţe fizice şi chimice a Republicii Socialiste România — Bucureşti, octombrie 1966.

Încercările biologice preliminarii *in vitro* pe diverse tulpini bacteriene gram-pozitive și gram-negative au evidențiat faptul că singurul compus cu acțiune antimicrobiană semnificativă dintre substanțele sintetizate în această lucrare este iodura de 2-metil-3-ω-(fenoxatiinilacetil)piridiniu (II).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

2-metil-3-acetilfenoxatiina (I)

Într-un balon cu 3 gîturi, de 500 ml, prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent cu tub de clorură de calciu, se dizolvă 65 g de 2-metilfenoxatiină în 220 ml de sulfură de carbon. Se adaugă 50 g de clorură de aluminiu anhidră, apoi sub agitare într-un interval de 20 min se picură 25 ml de clorură de acetil.

Culoarea inițial albastră a amestecului de reacție trece în roșu-brun și se degajă intens acid clorhidric. După 3 ore amestecul de reacție este turnat peste apă cu gheață. Stratul organic după spălare cu apă, soluție de carbonat de sodiu 10% și iar cu apă se usucă pe clorură de calciu anhidră.

După îndepărtarea sulfurii de carbon, produsul brut obținut se distilă în vid. La început trece 2-metilfenoxatiina nereacționată (~ 144°/2 Torr), apoi 2-metil-3-acetilfenoxatiina (180—190°/2 Torr), care cristalizează la răcire. Se recristalizează din etanol, obținîndu-se cetona, așteptată sub formă de cristale albe-sidefii; p.t. = 75—76°C (Rdt. = 30—40%).

Analiza pentru $C_{15}H_{12}O_2S$ (M = 256,32)

	C%	H%	S%
Calculat	70,28	4,71	12,50
Găsit	70,50	4,90	12,22

Sinteza iodurii de 2-metil-3-ω-(fenoxatiinilacetil)-piridiniu (II)

6 g de 2-metil-3-acetilfenoxatiină se dizolvă în 12 ml de piridină anhidră, apoi se adaugă 6 g de iod. Amestecul de reacție se încălzește pe sită 30 min sub reflux slab.

La răcire, sarea de piridiniu se prinde în masă. Se filtrează la trompă, se spală pe filtru cu apă. Se usucă. Se obțin 8,4 g de produs cu p.t. = 226—227°C. După recristalizare din dimetilformamidă se obțin foițe galbene-sidefii, cu p.t. = 228—229°C.

Analiza pentru $C_{20}H_{16}O_2SNI$ (M = 461,32)

	N%
Calculat	2,83
Găsit	2,95

Sinteza 2-metil-3-carboxifenoxatiinei (III)

Metoda A:

4 g de monopirocatechinester (IV) se fierb 10 min cu 40 ml de soluție hidroxid de potasiu 20%. Substanța trece în soluție. La răcire depune sarea de potasiu a acidului. Se adaugă 80 ml de acid clorhidric 1:1. Precipitatul este filtrat la trompă și se spală cu apă. După recristalizare din acid acetic glacial se obține o pulbere gălbuie, cu p.t. = 225—226°C (contracție la 222—223°C), Rdt. 80%.

Metoda B:

7 g de sare de piridiniu (II) se încălzesc 40 min pe baia de apă cu o soluție de 4 g de hidroxid de sodiu în 90 ml de apă. Se obține o soluție brună-închis, la care se adaugă cărbune animal și se filtrează fierbinte. Se acidulează cu acid clorhidric concentrat, iar după răcire 2-metil-3-carboxifenoxatiina astfel obținută se filtrează la trompă și se spală cu apă. După recristalizare din acid acetic glacial se obțin 2,6 g de acid, cu p.t. 225—226°C, fără depresiune a punctului mixt de topire, cu aceeași substanță preparată după metoda A.

Analiza pentru $C_{14}H_{10}O_3S$ (M = 258,29)

	C%	H%	S%
Calculat	65,10	3,90	12,41
Găsit	65,30	4,10	12,12

Sinteza 2-metil-3-carboxifenoxatiinmonopirocatechin-esterului (IV)

Într-un balon cu 3 gîturi, de 250 ml, prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent cu tub de clorură de calciu, se dizolvă 11 g de 2-metilfenoxatiină [5] în 80 ml de clorură de metilen anhidră; se adaugă sub agitare 10 ml de pirocatechin-diclormetilen-eter [6], apoi, în picături, în aproximativ 5—10 min, 13 ml de tetraclorură de titan.

Amestecul de reacție devine roșu-violaceu și se degajă intens acid clorhidric. Se încălzește 10 min la temperatura de 45°C, apoi se lasă o oră la temperatura camerei.

Amestecul de reacție se toarnă în apă, se filtrează esterul brut (IV); p.t.=169—171°C, Rdt.=80—90%.

Recristalizări repetate dintr-un benzen duc la un produs pur, cu p.t. = 177—178°C.

Analiza pentru $C_{20}H_{14}O_4S$ (M = 350,39)

	S%
Calculat	9,15
Găsit	9,30

Sinteza 2-metil-3-carbometoxifenoxatiinei (V)

Prin esterificarea 2-metil-3-carboxifenoxatiinei cu metanol și acid clorhidric gazos se obține esterul corespunzător sub formă de cristale albe; p.t. = 115—116°C (metanol), Rdt. 90%.

Analiza pentru $C_{15}H_{12}O_3S$ (M = 272,32)

	C%	H%	S%
Calculat	66,15	4,44	11,77
Găsit	65,90	4,80	12,05

Sinteza 2-metil-3-acetilfenoxatiin-10,10-dioxidului (VI)

Se refluxează timp de 50 min un amestec de 3 g de 2-metil-3-acetilfenoxatiină cu 12 ml de acid acetic glacial și 6 ml de apă oxigenată 30%. După răcire, precipitatul depus se filtrează, se spală pe filtru cu o soluție de carbonat de sodiu 5%, apoi cu apă.

După recristalizare din alcool etilic substanța se topește la 175—176°C, Rdt. = 85%.

Analiză pentru $C_{15}H_{12}O_4S$ (M = 288,32)

	C%	H%	S%
Calculat	62,48	4,19	11,12
Găsit	62,20	4,30	11,03

Sinteza iodurii de 2-metil-3-ω-(fenoxatiin-10,10-dioxid) acetilpiridiniu (VII)

0,5 g de 2-metil-3-acetilfenoxatiin-10,10-dioxid, 0,5 g de iod și 1,5 ml de piridină anhidră se refluxează timp de 50 min. După răcire se filtrează cristalele obținute, se spală pe filtru cu apă, apoi se recristalizează din dimetilformamidă.
p.t. = 256—257°C (desc.), Rdt. = 88%.

Analiză pentru C_{20} H_{16} O_4 SN I (M = 493,33)

	N%
Calculat	2,83
Găsit	2,90

Sinteza 2-metil-3-carboxifenoxatiin-10,10-dioxidului (VIII)

Metoda A:

Se refluxează timp de 60 min un amestec format din: 1 g de 2-metil-3-carboxifenoxatiină, 16 ml de acid acetic glacial și 3 ml de apă oxigenată 30%.
La răcire cristalizează 2-metil-3-carboxifenoxatiin-10,10-dioxidul; p.t. = 252—253°C, Rdt. = 85%.

Metoda B:

Prin oxidarea cu apă oxigenată 30% a 0,5 g de 2-metil-3-formilfenoxatiină [2] se obțin, după două recristalizări din acid acetic glacial, aproximativ 0,2g de acid (VIII), cu p.t. = 251—252°C.

Metoda C:

Prin hidroliza sării de piridiniu (VII) în condiții analoge cu cele utilizate pentru prepararea acidului (III) din sarea de piridiniu (II) se obține 2-metil-3-carboxifenoxatiin-10,10-dioxidul, cu Rdt. = 80%, p.t. = 252—253°C (acid acetic glacial).

Analiză pentru C_{14} H_{10} O_5 S (M = 290,29)

	C%	H%	S%
Calculat	57,92	3,47	11,04
Găsit	57,70	3,50	11,30

Sinteza 2-metil-3-carbmetoxifenoxatiin-10,10-dioxidului (IX)

Esterificarea acidului (VIII) în exces de metanol și barbotare de acid clorhidric gazos duce la esterul (IX); p.t. = 154°C (metanol), Rdt. = 90%.
Substanța nu a dat depresiune a punctului mixt de topire cu același ester sintetizat din acidul (VIII) obținut după metoda *A*, *B* sau *C*.

Analiză pentru C_{15} H_{12} O_5 S (M = 304,32)

	C%	H%	S%
Calculat	59,20	3,97	10,53
Găsit	59,52	4,15	10,40

Bibliografie

1. Vasiliu, G. și Maior, O. În: Analele Univ. Buc., XIII, sep 1964, p. 104.
2. Maior, O. În: Rev. de chim. 17, 1966, p. 104.
3. Maior, O. Teză de doctorat Univ. Buc., 1965.
4. Gross, H., Rusche, I. și Mirsch, M. În: Chem. Ber., 96, 1963, p. 1382.
5. Suter, C. M. și Green, F. O. În: J. Amer. Chem. Soc., 59, 1937, p. 2578.
6. Gross, H., Rieche, A. și Höft, E. În: Chem. Ber., 1961, p. 544.

△ △ △

CONFERINȚA REPUBLICANĂ DE CHIMIE ANALITICĂ, CONSTANȚA, 24—28 septembrie 1969

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Secția de Chimie, organizează la Constanța, în zilele de 24—28 septembrie 1969, Conferința Republicană de Chimie Analitică, cu următoarele secții:

Secția I — Metode chimice de analiză
Secția II — Metode fizice de analiză
Secția III — Construcții de aparate și dispozitive folosite în analiza chimică
Secția IV — Automatizarea măsurărilor analitice și tehnica măsurărilor automatizate

Cei care doresc să participe la lucrările conferinței urmează să completeze talonul de participare care se va trimite prin instituții și să-l expedieze pînă la data de 1 ianuarie 1969.
Cei care doresc să prezinte referate și comunicări, sînt rugați să expedieze rezumatele lucrărilor, în 3 exemplare, în limbile română și engleză (maximum 500 cuvinte), pînă la data de 15 februarie 1969.
Propunerile vor fi selecționate pe baza acestor rezumate și pînă la 1 aprilie 1969, se va comunica rezultatul pentru lucrările introduse în program.
Întreaga corespondență va fi expediată pe adresa:
Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Secția Chimie. Pentru Comitetul de organizare al Conferinței Republicane de Chimie Analitică, Calea Victoriei nr. 118, Etaj I, Sector 1.

D. Axente

PRIVIRE DE ANSAMBLU ASUPRA ANALIZELOR CHIMICE NECESARE PENTRU CONTROLUL FUNCȚIONĂRII UNEI INSTALAȚII DE OBȚINERE A ^{15}N PRIN METODA SCHIMBULUI CHIMIC ÎNTRE ACID AZOTIC ȘI OXID DE AZOT

Din anul 1939 s-au propus diferite metode de separare a izotopului stabil ^{15}N, pornind de la azotul natural, în care acesta se găsea în concentrație de 0,365%. Metoda de obținere care folosește schimbul izotopic între soluția de acid azotic și oxid de azot, dată de W. Spindel și T. I. Taylor [1], a reușit să se impună pe plan internațional.

În figura 1 se prezintă schematic o astfel de instalație [2]. În coloana de separare *B* se realizează îmbogățirea acidului azotic în ^{15}N, datorită schimbului izotopic :

$$^{15}NO_{(gaz)} + H^{14}NO_{3(soluție)} \rightleftharpoons {}^{14}NO_{(gaz)} + H^{15}NO_{3(sol)} \quad (1)$$

De asemenea, în figura 1 sînt date ecuațiile reacțiilor care au loc în refluxorul de oxid de azot *A*, din partea de jos a coloanei și în refluxorul de acid azotic *C*. Oxidul de azot obținut în refluxorul *A*, prin reacția acidului azotic cu bioxid de sulf, trece prin coloana de schimb izotopic în contracurent cu acidul azotic și ajunge în refluxorul de acid azotic, unde are loc conversia în acid azotic conform reacțiilor:

$$NO + {}^1/_2O_2 \rightarrow NO_2 \quad (2)$$

$$2\ NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (3)$$

$$2\ HNO_2 \rightleftharpoons NO + NO_2 + H_2O \quad (4)$$

$$3\ NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ HNO_3 + NO. \quad (5)$$

Pentru controlul instalației (fig. 1) trebuie făcute diferite determinări chimice pe oxizi de azot, pe acid azotic și sulfuric, analize izotopice pentru, determinarea conținutului de ^{15}N al acidului azotic, sau al oxizilor de azot. Eficiența coloanei de schimb izotopic este reflectată de gradul de îmbogățire al acidului azotic în ^{15}N și pentru determinarea ei se fac analize izotopice pe acid azotic și pe oxizi de azot.

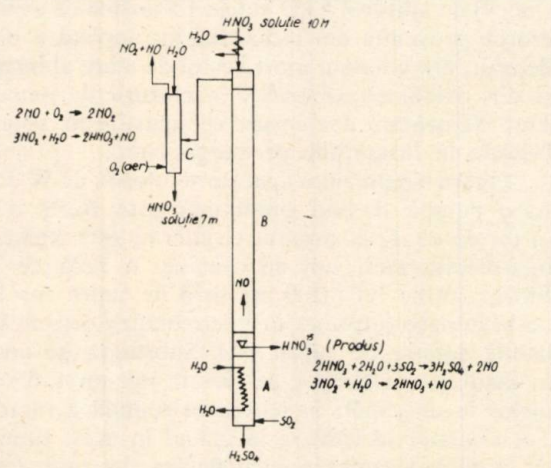


Fig. 1. Schema instalației de obținere N^{15} prin folosirea metodei schimbului chimic între HNO_3 și NO.

Pentru analiza izotopică a ^{15}N se folosește spectrometrul de masă. Simplitatea spectrului de masă în cazul azotului elementar, în comparație cu acidul azotic și oxizii de azot, precum și coroziunea provocată spectrometrului de aceste din urmă substanțe, fac necesară transformarea probelor în azot elementar înainte de analiza izotopică.

În refluxorul *A* este necesar ca întreaga cantitate de acid azotic ce curge din coloană să reacționeze cu bioxidul de sulf introdus la baza refluxorului, astfel încît în acidul sulfuric evacuat să nu treacă acid azotic și astfel să se piardă izotopul ^{15}N separat. Funcționarea corectă a refluxorului se controlează prin determinarea succesivă a acidului azotic din acidul sulfuric.

Refluxorul *C* funcționează ca un turn de oxidare cu exces de oxigen a oxidului de azot, precum și ca turn de absorbție în apă a bioxidului de azot cu obținere de acid azotic. Lucrînd în condițiile date și pentru o capacitate calculată a turnului *C*, este necesar ca minimum 97% din cantitatea de oxizi de azot ce intră în refluxor să fie convertită la acid azotic. Mersul normal al acestei părți a instalației se verifică prin analize chimice repetate a gazelor ce ies din refluxor.

În articol se prezintă metodele chimice de analize necesare instalației de obținere a ^{15}N prin procedeul W. Spindel, T. I. Taylor [1].

I. REDUCEREA $H^{15}NO_3$ LA $^{15}N_2$

Probele de acid azotic $H^{15}NO_3$ luate la baza coloanei B, sau la vîrful ei, se reduc pînă la amoniac într-o instalație Devarda modificată (fig. 2). O cantitate de 1 ml soluție 10 M de acid azotic se neutralizează cu hidroxid de sodiu 10 M în prezență de metil-orange. Azotatul de sodiu rezultat se reduce în instalația amintită cu aliaj Devarda, în prezență de hidroxid de potasiu 40%, pînă la amoniac, care este prins într-o soluție de acid sulfuric sau acid clorhidric.

Transformarea sărurilor de amoniu obținute astfel în azot elementar se face într-o instalație Rittenberg [3] (fig. 3), unde azotul din $^{15}NH_4Cl$, sau

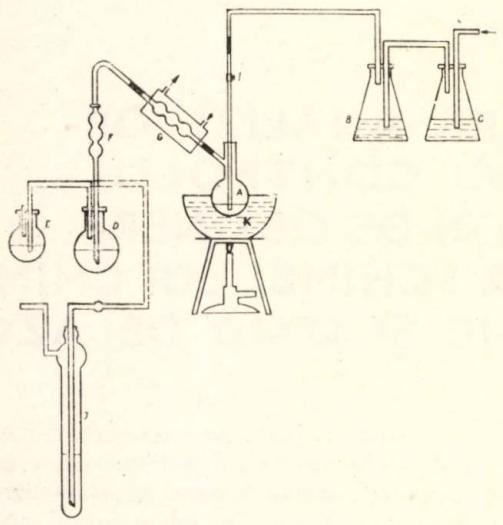


Fig. 2. Instalaţie Devarda modificată:
A — vas Devarda de 275—300 ml; *B* — Erlenmeyer de 300 ml cu N; *C* — Erlenmeyer de 300 ml cu H_2SO_4 conc.; *D* — balon 275 ml cu soluţie H_2SO_4 standard 98 ml conc. determ.; *E* — balon 275 ml cu soluţie H_2SO_4 standard 2 ml. conc. determ.; *F* — tub cu bule; *G* — refrigerent cu bule ce foloseşte apă caldă; *I* — robinet; *K* — baie de apă; *J* — flacon de absorbţie.

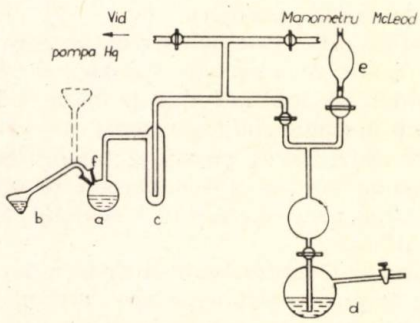


Fig. 3. Aparat pentru oxidarea sărurilor de amoniu la N_2 după Rittenberg;
a — sarea de amoniu; *b* — NaOBr; *c* — capcană; *d* — pompa Toepler; *e* — fiola pentru probe.

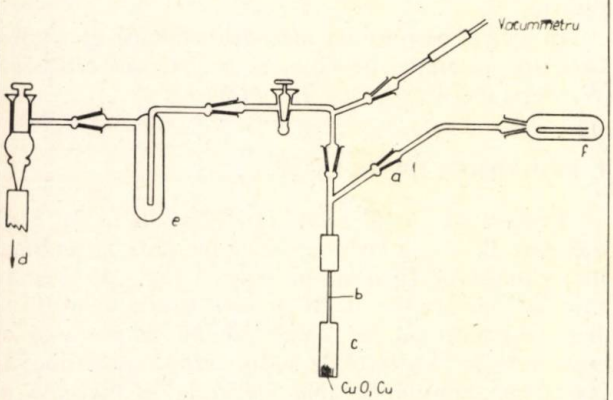


Fig. 4. Instalaţia pentru oxidarea sărurilor de amoniu cu CuO + Cu:
a — şlif; *b* — loc de închidere la flacără; *c* — fiolă cu CuO + Cu; *d* — spre pompa de vid; *e* — trapă pentru impurităţi; *f* — capilară pentru proba de $^{15}NH_4Cl$.

$(^{15}NH_4)_2SO_4$ este oxidat cu ajutorul hipobromitului de sodiu la azot elementar conform reacţiei:

$$2\,^{15}NH_4^+ + 2HO^- + 3NaOBr \rightarrow {}^{15}N_2 + 3NaBr + 5H_2O \quad (6)$$

Soluţia apoasă a sării de amoniu marcată cu ^{15}N se găseşte în balonaşul *a*; în vasul *b* este o soluţie bazică de hipobromit de sodiu, iar *c* reprezintă o trapă, introdusă într-un vas Dewar cu zăpadă carbonică, pentru reţinerea vaporilor de apă ce se produc în vasul *a*. După ce întreg aparatul se videază, se închide robinetul de acces spre pompele de vid şi spre manometrul Mc. Leod. Apoi se roteşte rezervorul *b* prin articulaţia cu şlif *f*, astfel încît soluţia de hipobromit să se scurgă în rezervorul *a*. Azotul care se obţine este pompat cu ajutorul pompei Teopler *d* în fiola *e*, care se închide apoi cu o flacără la cele două capete. Fiola cu azot se introduce în dispozitivul de spargere al spectrometrului de masă prevăzut cu un miez de fier acţionat magnetic.

Deoarece azotul din fiola *e* poate conţine urme de oxid de azot NO cu masa 30 ($^{14}N^{16}O$) care poate falsifica rezultatele analizei spectrometrice, este necesară completarea aparatului cu un tub de cuarţ cu umplutură de cupru pulbere încălzită la 400°C, peste care să fie trecut azotul înainte de a intra în fiolă. Oxidul de azot este redus astfel la azot elementar conform reacţiei:

$$2Cu + 2NO \rightarrow 2CuO + N_2 \quad (7)$$

Aceiaşi autori [3] prevăd în plus un tub de cuarţ în care să se introducă oxid de cupru încălzit la 300°C pentru oxidarea urmelor de CO (masa 28) la bioxid de carbon.

Pentru oxidarea sărurilor de amoniu la azot liber pot fi folosite şi alte procedee de lucru. În acest sens A. Krüger [4] foloseşte descompunerea clorurii de amoniu cu ajutorul oxidului de calciu la cald; M. Hoch şi N. L. Weisser [5] sublimează clorura de amoniu peste oxid de cupru încălzit la roşu, iar P. F. Holt şi B. P. Hughes [6] utilizează oxidul de nichel la temperatură ridicată. H. Hürzeler, H. N. Hosttettler [7] şi H. Faust [8] au preluat acest mod de lucru şi l-au îmbunătăţit prin adaptarea lui pentru diferite analize.

W. Rolle [9] a folosit o instalaţie complexă de conversie a clorurii de amoniu la azot elementar, (fig. 4) cu ajutorul CuO şi Cu. El susţine că a eliminat erorile provenite din reducerea incompletă a oxizilor de azot, din volumul mort destul de mare al instalaţiei şi din oxidarea incompletă a clorurii de amoniu la azot elementar, neajunsuri ce aparţineau sistemelor folosite în instalaţiile premergătoare.

Figura 4 reprezintă aparatura folosită de W. Rolle. La o pompă de vid preliminar este fixată o piesă în formă de *Y*, la capătul ei inferior este legată, prin intermediul unui tub de cauciuc, o fiolă de 2 ml. Fiola conţine 100—200 mg oxid de cupru sub formă de bastonaşe (utilizate la microanaliza organică) şi o bandă subţire de cupru pur. Substanţa de analizat, în cazul acesta NH_4Cl, se găseşte într-un tub capilar închis la un capăt, în partea orizontală a tubului *Y*. Tot sistemul se videază încălzind în acest timp fiola cu clorură de amoniu cu o flacără deschisă. Cînd se realizează un vid de $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, fiola se răceşte cu un curent de aer şi prin rotirea ramurii orizontale

a tubului *Y* în jurul șlifului *a*, proba de clorură de amoniu cade în fiola cu oxid de cupru. După această operație fiola de jos se închide prin topire cu o flacără, apoi se încălzește mai multe ore la 500°C, cînd azotul din clorura de amoniu se oxidează cantitativ la azot elementar, oxizii de azot fiind reduși la azot de către cupru. Fiolele astfel tratate pot fi însemnate și depozitate mai mult timp fără dificultate.

Pentru reducerea directă a HNO_3 la N_2, W. R o l l e [9] folosește trecerea HNO_3 la $Pb(NO_3)_2$ prin tratare cu PbO și descompunerea termică, în prezență de Ni, a azotatului de Pb.

Azotatul de Pb obținut, se introduce într-un tub capilar închis la unul din capete și se lucrează ca și în cazul descris mai înainte pentru clorura de amoniu. În acest caz în fiola *C* se introduce pulbere de nichel pur, degazat, redus în curent de hidrogen.

Pentru determinarea ^{15}N fiola se introduce în dispozitivul de spargere a spectrometrului de masă.

W. S p i n d e l și T. I. T a y l o r [1] au folosit pentru analiza izotopică a acidului azotic următoarea metodă: HNO_3 este transformat în oxizi de azot cu ajutorul reacției cu mercur în prezență de acid sulfuric concentrat [10], oxizii de azot sînt apoi trecuți printr-un tub de cuarț ce conține oxid de cupru și cupru. Cuprul servește la reducerea oxizilor de azot la azot elementar, iar oxidul de cupru la oxidarea urmelor de oxid de carbon la bioxid de carbon. Urmele de bioxid de carbon, apă, oxid de azot etc., sînt prinse apoi într-o trapă cu azot lichid.

Se poate utiliza în vederea acestui mod de lucru nitrometrul dat de N. H. F u r m a n [11] (fig. 5). În tubul *B* se introduce mercur, astfel încît la ridicarea lui să se poată umple tot tubul gradat *A*. Proba de acid azotic sau de azotat de potasiu se introduce, prin pîlnia *E* și robinetele S_2 și S_1, în tubul de reacție *A* al nitrometrului (după ce s-a eliminat tot aerul din el cu ajutorul mercurului). Se adaugă apoi o cantitate suficientă de acid sulfuric concentrat, avînd grijă să nu intre aer în tubul gradat. Reacția pornește imediat după schema:

$$2\,K^{15}NO_3 + 4\,H_2SO_4 + 3\,Hg \rightarrow K_2SO_4 + 3\,HgSO_4 + 4\,H_2O + 2\,^{15}NO \qquad (8)$$

și continuă pînă este consumată întreaga cantitate de azotat de potasiu. Oxidul de azot rezultat se adună în partea de sus a nitrometrului, deasupra mercurului, și apoi este împins prin tubul *D* într-un tub de combustie de cuarț cu oxid de cupru și cupru, unde are loc conversia la azot elementar.

L. L. B r o w n și G. M. B e g u n [12] au folosit reducerea acidului azotic la azot elementar prin următoarele trei reacții:

$$NO_3^- + Hg \rightarrow NO_{(gaz)} \xrightarrow[350°C]{Fe} N_2 \qquad (9)$$

$$NO_3^- + Fe^{2+} \xrightarrow[H_2SO_4]{} NO_{(gaz)} \xrightarrow[350°C]{Fe} N_2 \qquad (10)$$

$$NO_3^- + \text{Aliaj Devarda} \xrightarrow[NaOH]{} NH_3 \xrightarrow{H^+} NH_4^+ \xrightarrow[NaOH]{NaOBr} N_2 \qquad (11)$$

R. A. F r i e d e l, I. L. S c h u l t z și A. G. S h a r k e y [10] au utilizat pentru analiza izotopică a acidului azotic chiar acidul azotic fumans introdus direct în spectrometrul de masă, măsurînd înălțimea

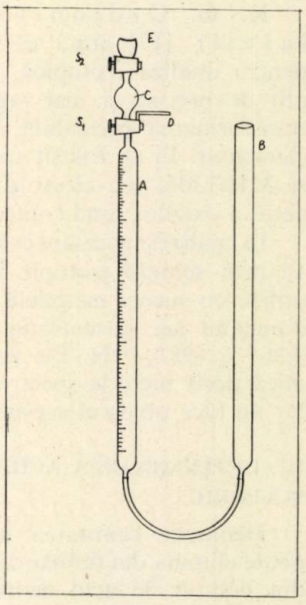


Fig. 5. Nitrometru Furman.

picului de masă 63. Ei susțin că pentru analize de trasare și pentru analiza fazei de vapori, metoda aceasta ar fi avantajoasă.

II. REDUCEREA ^{15}NO ȘI $^{15}NO_2$ LA $^{15}N_2$

Pentru analiza izotopică a amestecului de oxid și bioxid de azot la cele două capete ale instalației W. S p i n d e l și T. I. T a y l o r [1] au utilizat trecerea directă a oxizilor de azot peste oxid de cupru la 700—750°C, în tub de cuarț. Acest mod de lucru are dezavantajul „efectului de memorie" al instalației, care însă se poate elimina, dacă după fiecare reducere în tubul de cuarț se folosește o nouă umplutură.

S. G. K a t a l n i k o v și Z. M. F r o l o v a [13] utilizează reducerea oxizilor de azot la azot elementar prin încălzirea amestecului de gaze în tuburi închise, în prezența pulberei de fier Armko, la temperatura de 600°C. Aceasta este folosită și de L. L. B r o w n și G. M. B e g u n [12], care închid proba de oxizi de azot în tuburi de sticlă ce conțin pulbere de fier pur și apoi încălzesc aceste tuburi la 350°C, cînd are loc reducerea completă la azot elementar.

Unii autori [14] susțin că curentul de azot după ce iese din tubul de combustie să fie trecut printr-o soluție de permanganat de potasiu și hidroxid de sodiu, 2 min, pentru a fi reținute ultimele urme de oxid de azot care ar deranja analiza izotopică a ^{15}N. Pentru prinderea oxizilor de azot, a oxizilor de carbon și a urmelor de apă, de cele mai multe ori se utilizează o trapă răcită cu azot lichid prin care se trece curentul de azot ieșit din tubul de combustie.

În ultimul timp se folosește analiza izotopică a ^{15}N direct pe oxizi de azot ^{15}NO și $^{15}NO_2$. Astfel, G. M. B e g u n și C. E. M e l t o n [15] introduc oxizii de azot într-un spectrometru de masă modificat GE, la presiune mică de 0,05—0,1 mm Hg și la 23°C, condițiile de presiune și temperatură împiedicînd formarea de N_2O_3 și N_2O_4. S-au utilizat picurile de masă 30/31 și 46/47, valorile picurilor fiind corectate pentru izotopul ^{17}O cu ajutorul unor formule de calcul date de H. B i r k e n f e l d [16].

K. G. Ordjonikidze și M. S. Mihelașvili [17] arată că folosirea oxizilor de azot pentru analiza izotopică, în locul azotului, este tot atît de precisă și mai rapidă, deoarece nu necesită transformarea prealabilă a oxizilor de azot în azot elementar. Ei au folosit spectrometrul de masă MC-3 și MH-1305, (cu electrod de tantal), conductele de acces a oxizilor fiind confecționate din oțel inoxidabil.

În analizele necesare coloanei de separare a azotului 15 prin schimb izotopic între HNO_3 și NO se pot utiliza cu succes metodele optice de analiză deoarece domeniul de concentrație acoperit este cuprins între 0,365%—98% ^{15}N. Ele prezintă însă o precizie mai mică decît metoda spectrometriei de masă și studiul lor nu face obiectul acestei lucrări.

III. DETERMINAREA ACIDULUI AZOTIC DIN ACIDUL SULFURIC

Deoarece cantitatea maximă de $H^{15}NO_3$ ce se poate elimina din refluxorul *A* (fig. 1) este de 5 p.p.m. din debitul de acid azotic ce curge în coloana *B*, este necesar să se determine pe cale chimică acidul azotic din acidul sulfuric ce se evacuează din refluxor.

A. F. William și J. Brooks [18] determină acidul azotic din acid sulfuric, prin titrarea lui cu o soluție de $FeSO_4$. $(NH_4)_2SO_4$. Această metodă se poate folosi pînă la o concentrație de 0,6 mg NO_3^- în 100 ml H_2SO_4.

M. C. Ivanova [19] dă o metodă asemănătoare și anume, acidul azotic din acidul sulfuric este titrat cu o soluție de $FeSO_4$. $7H_2O$ 50 g/l pînă la culoarea slab roz. Proba se răcește la 0°C. Determinarea durează numai 12 min și este foarte simplă și convenabilă de aplicat în orice laborator. Autoarea arată că eroarea este de numai 1—2% și că determinarea se poate folosi pînă la concentrații de 0,0001% HNO_3 în H_2SO_4.

H. V. Malmstadt și D. A. Vassalo [20] folosesc pentru determinarea amestecului de acid azotic și acid sulfuric titrarea celor doi acizi împreună, utilizînd hidroxid de tri-*n*-butil-metilamoniu ca titrant și acetona ca solvent. Se lucrează cu două puncte de echivalență care pot fi determinate succesiv cu egală precizie. Precizia reproducerii punctului de echivalență este de 0,01 ml.

Această metodă se poate folosi cu succes pentru concentrații mari de acid azotic în acid sulfuric (peste 1—2%) deci în cazul unui deranj serios a refluxorului *A* (fig. 1).

W. Spindel și T. I. Taylor [1] au utilizat pentru determinarea acidului azotic în acid sulfuric o metodă colorimetrică.

Proba de acid sulfuric cu acid azotic se introduce într-un aparat Kjeldahl modificat și se reduce în prezență de hidroxid de sodiu cu aluminiu pulbere sau cu aliaj Dewarda pînă la amoniac. Amoniacul distilat din aparat este prins într-o soluție de acid clorhidric sau sulfuric și determinat colorimetric cu ajutorul reactivului Nessler. Înainte de a începe reducerea amestecului de nitrați și nitriți din aparatul Kjeldahl, trebuie să se oxideze acidul sulfuros existent în soluție cu o soluție diluată de permanganat de potasiu, pentru a se obține rezultate reproductibile.

IV. DETERMINAREA OXIDULUI ȘI BIOXIDULUI DE AZOT DIN GAZELE CE IES DIN COLOANĂ SAU DIN REFLUXORUL C

Pentru analiza gazelor nitroase ce ies din refluxorul de acid azotic și din coloana de schimb izotopic se procedează în felul următor: Dacă gazele conțin o cantitate mai mare de NO_2 decît NO, pentru determinare se aplică procedeul descris de A. N. Blajenova [21]. Gazele nitroase sînt absorbite în soluție de NaOH, conform reacțiilor [12]:

$$2NO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$
$$N_2O_3 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NaNO_3 + H_2O, \qquad (12)$$

iar din cantitatea de NaOH reacționat se determină concentrația totală de azot (suma $NO + NO_2$). Azotul din azotiți se determină prin titrarea cu permanganat de potasiu. Din raportul dintre cantitatea de azot din azotiți și azotul total se determină gradul de oxidare al gazelor. Cunoscînd acest raport și concentrația totală de gaze nitroase ($NO_2 + NO$), se calculează concentrația fiecărei componente.

Dacă cantitatea de NO este mai mare decît cantitatea de NO_2, pentru prinderea amestecului de gaze necesar analizei, se folosește o soluție de $KMnO_4$ acidulată cu H_2SO_4. Determinarea propriu-zisă este asemănătoare primului caz [21].

Dacă se urmărește numai o apreciere relativă a gradului de oxidare al amestecului de gaze $NO + NO_2$, se poate folosi colorația brun-roșcată a bioxidului de azot ca indiciu al gradului de oxidare și se poate adapta o metodă colorimetrică corespunzătoare.

Bibliografie

1. Taylor, T. I. și Spindel, W., Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, Heldin Amsterdam, Nord-Holland Publishing Company-Amsterdam, 1957, p. 168–169.
2. Krell, E., Schmith, H., Thiel, S. În: Kernenergie, **4/5**, 1962, p. 269.
3. Dittenberg, D. În: Chem. Techn., Berlin, **10**, 1958, p 17.
4. Krüger, A. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 403.
5. Hoch, M. și Weisser, N. L. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 403.
6. Holt, P. F. și Hughes, B. P. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 404.
7. Hürzeler, H. și Hostettler, H. U. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 403.
8. Faust, H. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 403.
9. Rolle, W. În: Kernenergie, **5**, 1962, p. 404.
10. Friedel, R. A., Shultz, J. L. și Sharkey, A. G. În: Chem. Abstr., **53**, 14714.
11. Furman, N. H. Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, I. Ed. 6, Toronto, D. Van Nostrand Company Inc. 1962–1963, p. 749–755.
12. Brown, L. L. și Begun, G. M. În: J. Chem. Phys. **30**, 1959. p. 1 206.
13. Katalnikov, S. G. și Frolova, Z. M. În: Zavodskaia Lab., **28**, 1962, p. 671.
14. Ory, L. R., Prescott, J. M. și Lyman, C. M. În: J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 1 449.
15. Begun, G. M. și Melton, C. E. În: J. Chem. Phys., **25**, 1956, p. 1 292.
16. Birkenfeld, H., Haase, G. și Zahn, H. Massenspektrometrische isotopen analyse, **I**, Ed. 1, Berlin, Veb. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1962, p. 147.
17. Ordjonikidze, K. G. și Mihelașvili, M. S. În: Zavodskaia Lab., **10**, 1964, p. 1 218.
18. Williams, A. F. și Brooks, J. În: Chem. Abstr., **54**, 1960, 19306, f.
19. Ivanova, M. G. În: Chem. Abstr. **53**, 1959, 19682 g.
20. Malmstadt, H. V. și Vassallo, D. A. În Chem. Abstr. **53**, 1959, 9891 b.
21. Blajenova, A. N., Ilinskaia, A. A. și Rapoport, F. N. Analiza gazelor în industria chimică, București, Ed. tehnică, 1957, p. 160.

◇◇◇◇◇◇

SCURTE COMUNICĂRI

C. Liteanu şi N. Dulămiţă:
Determinarea sulfului din concentratele de zinc

În concentratele de zinc se găsesc combinaţii ale sulfului în diferite stări de valenţă, care produc pierderi de metal în procesul de elaborare a zincului.
Pentru realizarea unei bune desulfurări a lor, se impune cu necesitate determinarea rapidă a sulfului în diferite faze ale procesului tehnologic.
O serie de metode rapide sînt bazate pe reducerea la sulfură a compuşilor sulfului conţinuţi în probă, urmată de dozarea iodometrică a sulfurii. Reducerea lor s-a efectuat cu acid iodhidric în prezenţă de acid fosforic la 80°C [1], cu acid iodhidric, acid formic şi fosfor roşu sau hipofosfit de potasiu [2, 3], cu acid iodhidric şi acid hipofosforos [4—6], cu clorură stanoasă şi acid fosforic [7—9] şi cu litiu, crom, zinc etc. [10—13].
În cele ce urmează se descrie o metodă de determinare a tuturor compuşilor cu sulf din probă, prin reducere cu vapori de zinc sau cadmiu la sulfură, care se descompune cu acizi şi se dozează complexonometric indirect.

Reactivii necesari

1. Acid clorhidric 1:1.
2. Zinc metalic pulbere.
3. Cadmiu metalic pulbere.
4. Clorură stanoasă.
5. Amestec Eschka (2 p. MgO + 1 p. Na_2CO_3).
6. Sursă pentru bioxid de carbon (marmură liberă de sulf sau CO_2 din bombă).
7. Soluţie de complexon III 0,01M.
8. Soluţie de acetat de cupru 0,01 M.
9. Acid acetic 25%.
10. Soluţie tampon de $ClNH_4 + NH_3$ (70 g $ClNH_4$ + 570 ml de soluţie de NH_3 cu $d = 0{,}90$ se aduc cu apă la 1 l).
11. Soluţie de NaOH 0,1 m.
12. Murexid (1 p indicator + 200 p NaCl).

Modul de lucru

Proba de analizat se introduce într-un creuzet de porţelan cu capac, care se închide ermetic. În probă, pentru fiecare 3—5 mg de sulf se adaugă 0,5—0,8 g de zinc pulbere sau 0,4—0,6 g de cadmiu pulbere, 0,5 g de amestec Eschka şi cîteva cristale de clorură stanoasă, deoarece proba conţine polisulfuri de arsen, stibiu, plumb sau sulf elementar. La suprafaţă se acoperă cu un strat de amestec Eschka, se închide bine capacul şi se încălzeşte timp de 20—25 min la flacăra unui bec de gaz sau în cuptor electric la 920—950°C, cînd se foloseşte zinc, şi la 760—780°C, în cazul cadmiului, pînă la completa încetare a degajării vaporilor metalici. După răcire, creuzetul se introduce într-un aparat de distilat de forma celui din figura 1.

Prin instalaţie se trece la început 5—10 min un curent de bioxid de carbon, liber de oxigen şi hidrogen sulfurat. Sulfura obţinută este descompusă cu HCl 1:1, care se scurge în picături din pîlnia 2. Hidrogenul sulfurat degajat este antrenat de curentul de bioxid de carbon şi reţinut în flacoanele 4 şi 5, care conţin soluţie titrată de acetat de cupru 0,01M, acidulată cu 3—5 ml de acid acetic 25%.
Volumul de soluţie este în funcţie de conţinutul în sulf al probei, fiind necesar un exces de soluţie.
În flaconul 3 se găsesc 100 ml de apă distilată pentru a reţine vaporii de HCl.
În prealabil, apa se fierbe şi se răceşte în curent de CO_2 pentru a îndepărta oxigenul dizolvat.
După reţinerea completă a hidrogenului sulfurat, se amestecă conţinutul flacoanelor, iar excesul de reactiv se determină complexonometric [14].
Mai întîi, proba se aduce la $pH = 7$, cu NaOH 0,1M, după care se adaugă 2 ml de soluţie tampon şi se retitrează excesul de reactiv cu complexon III 0,01M, în prezenţă de murexid, pînă la schimbarea culorii de la galben-verzui la violet.
În tabelele 1 şi 2 sînt prezentate unele rezultate experimentale privitoare la conţinutul procentual de sulf în concentratele de zinc, comparativ cu cele obţinute după STAS 1611-50.

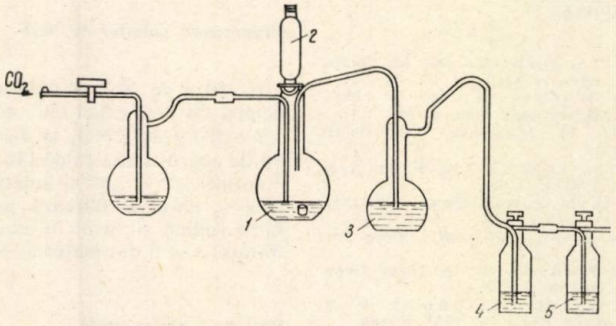


fig. 1.

Tabela 1

CONCENTRAT DE ZINC CRUD

Nr. crt.	Greutatea probei, mg	Conţinutul în sulf, mg	După STAS	Conţinutul în S, %
1	45,0	14,2	31,25	31,55
2	48,4	15,2		31,59
3	48,4	15,2		31,59
4	48,4	15,2		31,59
5	30,6	9,6		31,53
6	55,0	16,5		30,54
7	51,4	15,9		30,93
8	48,4	15,2		31,30
9	54,5	17,1		31,21
10	45,5	14,4		31,56
11	49,1	15,5		31,50
12	61,1	19,3		31,51
13	72,4	22,8		31,53
14	51,0	16,1		31,51

Tabela 2

CONCENTRAT DE ZINC PRĂJIT

Nr. crt.	Proba, mg	Sulf, mg	După STAS	Conţinutul, % S
1	86,80	8,34	9,54	9,63
2	49,40	4,75		9,61
3	50,00	4,83		9,65
4	86,50	8,31		9,60
5	49,00	4,74		9,67
6	43,00	4,28		9,95

Se observă că rezultatele obţinute după metoda descrisă sînt puţin mai mari,

deoarece cuprind şi sulful legat sub formă de sulfaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase.

Concluzii

Cu ajutorul metodei descrise se poate determina conţinutul total în sulf din concentratele de zinc, în diferite faze ale procesului tehnologic, nedepăşind 80—90 min.
S-a stabilit că vaporii metalici în prezenţa amestecului Eschka sînt buni reducători pentru transformarea combinaţiilor anorganice cu sulf în sulfuri ce pot fi descompuse cu acizi şi determinate complexonometric indirect.

1. Auger, V. şi Gabilon, M. În: Compt. rend., **152**, 1911, p. 441.
2. Lorant, Hopple, S. În: Z. Phys. Chem., Frankfurt, **185**, 1949, p. 245.
3. Roth, H. În: Microchim. Acta, **36/37**, 1959, p. 379.
4. Perkovitz, L. şi Shirle, F. În: Anal. Chem., **23**, 1951, p. 1 709.
5. Horax, O. În: Z. Anal. Chem., **139**, 1953, p. 196.
6. Archier, E. În: Analyst, **81**, 1956 p. 181, 960.
7. Ranche-Madsen, E. În: Acta Chim. Scand., **3**, 1949, p. 7, 773.
8. Volkov, I. I. şi Ostroumov, E. A. În: Zhur. analit. Khim., **6**, 1953, p. 686.
9. Kiba, T., Akadza, I. şi Sugishita, N. În: Bull. Chem. Soc. Japan. **30**, 1957, p. 972.
10. Kurceatov, M. S. În: Zovodskaya lab., **11**, 1957, p. 1 294.
11. Cerny, A. T. şi Podojnikov, K. V. În: Z. Anal. Chem., **139**, 1953, p. 298.
12. Radmacher, W. şi Monhraufer, P. În: Z. Anal. Chem., **141**, 1954, p. 419.
13. Liteanu, C. şi Dulămiţă, N. În: Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., fasc. **2**, 1964, p. 95.
14. Flaschka, H. În: Mikrochim. **39**, 1952, p. 38.

M. Nemeş, E. Fodor şi I. Opreanu: **Metodă rapidă pentru determinarea siliciului**

Metodele de dozare a siliciului prin gravimetrie sau colorimetrie sînt relativ destul de lungi.
În literatura de specialitate sînt menţionate mai multe variante ale metodei de determinare rapidă a siliciului pe cale volumetrică. Unele dintre acestea au fost încercate în laboratorul uzinei noastre, fără însă ca rezultatele să fie satisfăcătoare. În ultimul timp s-a trecut la utilizarea unei variante îmbunătăţite a metodei volumetrice. În cele ce urmează se descrie această metodă rapidă de analiză a siliciului care se aplică în prezent la elaborarea oţelurilor.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe precipitarea la cald a siliciului în soluţie acidă în prezenţa florurii şi a ionilor de potasiu în exces, ca silicoflorură de potasiu care este filtrată, spălată şi descompusă de către hidroxid — de unde titrarea este posibilă.

Reactivii necesari:

— Acid azotic ($d = 1{,}20$)
— Acid clorhidric ($d = 1{,}19$)
— Soluţie apoasă de acid clorhidric 5%
— Soluţie de fluorură de sodiu
— Soluţie de azotat de potasiu
— Soluţie de hidroxid de sodiu $n/15$.
— Azotat de potasiu cristalizat.
— Fenolftaleină

Prepararea soluţiei de KNO_3 pentru spălare

2 200 g de KNO_3 cristalizat se dizolvă în 4 000 ml de apă distilată caldă (30—40°C), apoi se completează cu apă la 8 000 ml. Se adaugă la soluţia respectivă 20 ml indicator (în 1 000 ml soluţie 50% alcool se dizolvă 0,1 g de roşu de metil).
Cu ajutorul NaOH sau HNO_3, după caz, se aduce culoarea soluţiei de spălare la galben-portocaliu.
Pe fundul vasului trebuie să rămînă KNO_3 nedizolvat (soluţie suprasaturată).

Prepararea soluţiei de NaF

a) 80 g de NaF se dizolvă în 1 000 ml de apă distilată caldă (30—40°C).
b) 480 g de KNO_3 se dizolvă în 1 000 ml de apă distilată caldă (30—40°C).
Soluţiile „a" şi „b" se amestecă, se agită bine şi apoi se filtrează prin hîrtie de filtru (pîlnia şi vasul în care se filtrează filtratul vor fi din material plastic).

Partea experimentală

Se cîntăreşte 1 g din probă (şpan) şi se introduce într-un pahar de 200 ml, se adaugă 25 ml de acid azotic, după care se încălzeşte.
După dizolvarea completă a şpanului se adaugă 10 ml de acid clorhidric şi se continuă fierberea pînă la îndepărtarea vaporilor nitroşi.
Se răceşte soluţia pînă la 30—40°C, după care se trece cantitativ într-un pahar din material plastic, folosind ca apă de spălare o soluţie de acid clorhidric 5%.
Se adaugă în pahar 30 ml de soluţie de florură de sodiu.
În continuare, conţinutul paharului se supune agitării timp de 1 min, după care se introduce în pahar azotat de potasiu cristalizat, astfel încît să rămînă în exces (circa 3—4 g); se continuă agitarea încă 2—3 min.
Între timp se pregăteşte instalaţia de filtrare în felul următor:
La vasul de filtrare la trompa de apă se montează un filtru Bückner din porţelan (mai bine din material plastic), cu un diametru interior de 40—50 mm.
Pe fundul filtrului se pune o rondelă de hîrtie de filtru (bandă albă), care să acopere complet suprafaţa acestuia. Apoi se adaugă pastă de hîrtie de filtru într-un strat de 4—5 mm; se apasă cu degetele stratul de pastă pe marginea filtrului pentru a se acoperi bine.
Se trece soluţia din pahar pe filtru şi se spală bine de 4—5 ori cu o soluţie de azotat de potasiu, pînă la dispariţia reacţiei acide a apei de spălare.
Se scoate cu ajutorul unei pensete hîrtia de filtru şi se introduce într-un balon Erlenmayer de 500 ml, cu gît larg, în care s-a încălzit în prealabil apă la fierbere şi care s-a colorat în roz cu fenolftaleină şi cîteva picături de soluţie de hidroxid de sodiu.
Se titrează repede cu soluţie de hidroxid de sodiu $n/15$ pînă la culoarea roz constant. Din numărul de mililitri consumaţi la titrare se scade numărul de mililitri de la proba oarbă.

Calculul:

Pentru 1 g de probă luată în lucru, 1 ml de soluţie de hidroxid de sodiu $n/15 = 0{,}0467\%$ Si.

Concluzii

Metoda descrisă este simplă şi rapidă şi se pretează a fi aplicată la fel de bine în laboratoarele rapide ale furnalelor la determinarea siliciului din fonte şi zgură. De asemenea, ea poate fi aplicată la determinări ale conţinutului de siliciu din diverse materiale, acolo unde nu se reclamă o precizie înaltă, dar este important ca rezultatul analizei să se obţină în timp scurt.
Durata determinării, care depinde de dizolvarea probei şi de conţinutul de siliciu, este de 10—20 min.
Limite de erori: la 1% Si $\pm$ 0,05%; la 2% Si = 0,10%.

D. Ceauşescu: **O metodă simplă şi rapidă de determinare în aceeaşi probă a sulfaţilor, clorurilor şi nitraţilor în analiza apelor naturale**

Nota de faţă reprezintă o soluţionare nouă a unei probleme tratate anterior [1]. Această metodă, comparativ cu varianta anterioară, se caracterizează printr-un viraj foarte pronunţat la determinarea sulfaţilor.

Reactivii folosiţi

1. Soluţie NaOH, 0,05—0,1 N.
2. Soluţie HNO_3, 0,2 N.
3. Soluţie $Ba(NO_3)_2$, 0,05 N.
4. Soluţie NH_4OH, 2,5%.
5. Soluţie $Hg(NO_3)_2$, 0,05 N; 5,40 g de oxid mercuric se dizolvă în 4,5 pînă la 5 ml de acid azotic concentrat ($d = 1{,}4$), după care se aduce la 1 000 ml.
6. Soluţie de sare tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic: la 250 ml de soluţie 0,1 m de complexon III se adaugă 250 ml de soluţie de NaOH 0,2 m, după care se completează cu apă distilată la 1 000 ml.
7. Alcool etilic.
8. Soluţie ftaleincomplexon 0,1%: 0,05 g de ftaleincomplexon se aduce în suspensie în 25 ml de apă distilată, apoi se tratează cu o soluţie de NaOH 0,1 N introdusă picătură cu picătură, agitînd puternic după fiecare adaos, pînă la dizolvare. Se completează cu apă distilată la 50 ml.
9. Soluţie apoasă metiloranj 0,005% (preparată din soluţie 0,1% diluată la întrebuinţare).
10. Soluţie apoasă de verde de naftol 0,1%.
11. Soluţie alcoolică de difenilcarbazonă 1%.

Modul de lucru

Apa de analizat este trecută peste un cationit *H* puternic acid, după care se aerează pentru îndepărtarea bioxidului de carbon. La 25 ml de apă decationizată se adaugă 0,25 ml de soluţie apoasă de metiloranj 0,005% (preparată din soluţie 0,1%) şi se titrează cu o soluţie de NaOH 0,05—0,1 N, pînă la virajul în galben. Valoarea obţinută reprezintă suma acizilor minerali rezultaţi: $H_2SO_4 + HCl + HNO_3$. Se adaugă 0,5 ml de soluţie de HNO_3 0,2 N, apoi se precipită sulfaţii cu un volum exact măsurat de soluţie de $Ba(NO_3)_2$ 0,05 N, introdusă în exces. Se mai adaugă circa 10 ml alcool etilic, se agită şi se

lasă 1—2 min în repaus. Se neutralizează cu o soluţie de NaOH 0,1 N, după care se adaugă 0,25 ml de soluţie de NH_4OH 2,5%, 0,6 ml de soluţie apoasă de ftaleincomplexon 0,1% şi 0,4 ml de soluţie apoasă de verde de naftol 0,1%. Ionii Ba^{2+} rămaşi nereacţionaţi se titrează cu o soluţie 0,05 N de sare tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic pînă la virajul din roşu-violet, prin cenuşiu în verde-net. Valoarea obţinută, la care se ţine seamă de corecţia de probă-martor, permite calculul conţinutului în sulfaţi (pe baza diferenţei dintre ionii Ba^{2+} introduşi şi ionii Ba^{2+} rămaşi după precipitarea sulfaţilor) [2, 3].

Se adaugă volumul de soluţie de HNO_3 0,2 N necesar neutralizării NH_4OH (care se stabileşte pe o probă aparte) + 1 ml în exces. Se adaugă apoi un vîrf mic de cuţit de $Al_2(SO_4)_3$ solid pentru mascarea acidului etilendiaminotetraacetic şi se lasă 1—1,5 min. Se mai adaugă 0,2 ml de soluţie de verde de naftol 0,1% şi 0,25 ml de soluţie alcoolică de difenilcarbazonă 1%, după care se titrează cu o soluţie de $Hg(NO_3)_2$ 0,05 N pînă la virajul din verde, prin cenuşiu în violet. Valoarea obţinută corectată cu valoarea obţinută la proba-martor, reprezintă conţinutul în cloruri [3, 4]. Nitraţii se obţin prin diferenţă. Corecţiile de probă martor se stabilesc pe o probă de 25 ml de apă distilată, efectuînd toate operaţiile menţionate, în afară de adaosul $Ba(NO_3)_2$. Factorii $Ba(NO_3)_2$ şi $Hg(NO_3)_2$ se stabilesc analog, în aceeaşi probă, pe un amestec alcătuit din 2 ml exact măsuraţi din soluţia de $Ba(NO_3)_2$ 0,05 N + 2 ml exact măsuraţi dintr-o soluţie de concentraţie cunoscută de NaCl sau HCl 0,05 N, care se aduce la 25 ml cu apă distilată. Rezultatele încercărilor făcute pe un amestec cunoscut de acizi sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Luat			Găsit		
m val HCl	m val H_2SO_4	m val HNO_3	m val HCl	m val H_2SO_4	m val HNO_3
0,2000	0,1000	0,0000	0,198	0,100	0,005
0,0500	0,2000	0,0000	0,050	0,198	0,002
0,0500	0,1000	0,1000	0,049	0,098	0,103
0,2000	0,1000	0,1000	0,198	0,099	0,098
0,1000	0,2000	0,1000	0,101	0,099	0,099
0,2500	0,2000	0,4000	0,251	0,200	0,406

1. Ceauşescu, D.: Zeitschrift für analytische Chemie, 1959, p. 165, 424.
2. Anderegg, G. Flaschka, H., Sallmann, R. şi Schwarzenbach, G. În: Helv. Chim. Acta, 37, 1954, 113.
3. Ceauşescu, D. şi Vlad, L. În: Revista de chimie 11, 1966, p. 694.
4. Ceauşescu, D. şi Vlad, L. În: Revista de Chimie 5, 1966, p. 311.

L. Caton şi I. Axinte: **Asupra determinării complexometrice a zincului din bronzuri**

Determinarea zincului din bronzuri prezintă o deosebită importanţă pentru producţie, cînd se cere limitarea acestui element la un anumit procent. Standardele de stat în vigoare (1) reglementează metodele de determinare a zincului din metale şi aliaje; aceste metode însă cer un timp destul de mare şi precizia lor nu este totdeauna cea dorită.

Metodele de determinare a zincului găsite în literatura cercetată [2—10] se referă mai ales la titrarea cu EDTA, după complexarea metalelor însoţitoare cu cianură de potasiu şi cu fluorură de amoniu, urmată de decomplexarea selectivă a zincului cu aldehidă formică.

Zincul mai poate fi extras în cloroform sub formă de carbamat şi apoi determinat în prezenţă de negru eriocrom T (2). Determinarea zincului poate fi făcută şi în prezenţa altor indicatori [5, 6, 7 şi 8]. Plumbul, care se găseşte aproape totdeauna în cantităţi mici alături de zinc, poate fi complexat cu 2,3-dimercaptopropanol, iar urmele de aluminiu — cu trietanolamină. Zincul mai poate fi extras cu metilizobutilcetonă [9], după care se titrează tot prin decomplexare selectivă cu aldehidă formică.

Dezavantajul acestor metode, în cazul determinărilor în serie, este utilizarea cianurii de potasiu şi consumul ridicat de dizolvanţi organici, care sînt regeneraţi destul de greu.

Ţinînd seama de cele arătate şi de faptul că de multe ori în industrie se cere cunoscută cantitatea de zinc din bronzurile cu 3—5% zinc, s-a pus la punct o metodă mai rapidă pentru determinarea acestui element, înlocuind în acelaşi timp cianura de potasiu şi extragerea sa cu diferiţi dizolvanţi organici.

Metoda se bazează pe titrarea zincului cu EDTA în prezenţa xilenoloranjului; pentru a evita interferenţa cu Cu^{2+} şi Pb^{2+}, aceştia au fost complexaţi cu tiosulfat de sodiu [11 şi 12], condiţii în care plumbul în concentraţia în care se găseşte alături de zinc nu mai influenţează titrarea. Într-adevăr, în condiţiile în care s-a lucrat, s-a remarcat din constantele de instabilitate ale complecşilor formaţi cu tiosulfatul de sodiu că plumbul se găseşte sub formă de complex într-o cantitate de $5{,}0.10^{13}$ ori mai mică decît zincul. De asemenea, din constantele de instabilitate ale complecşilor $(ZnY)^{2-}$ $K_{inst} = 3{,}1.10^{-17}$ şi $(PbY)^{2-}$ $K_{inst} = 2.10^{-19}$, precum şi din concentraţiile în care se găsesc zincul şi plumbul ($7{,}3.10^{-19}$ faţă de $1{,}4.10^{-22}$) rezultă că zincul se poate titra fără a fi influenţat de plumb.

Condiţia esenţială însă pentru determinarea zincului este menţinerea unui *p*H optim cu o soluţie-tampon acid acetic-acetat de sodiu (*p*H = 5,5) sau prin adaos de urotropină.

Fierul eventual prezent poate influenţa virajul indicatorului; de aceea este mascat cu o soluţie de fosfat de amoniu. În acest caz, zincul se poate titra cu EDTA în prezenţa xilenoloranjului pînă la viraj de la violet la roz; în condiţiile arătate, acesta este net.

Metoda de lucru

Pentru stabilirea metodei de lucru s-a folosit un bronz care conţinea — pe lîngă cupru şi staniu — 3,05% zinc, 3,00% fier (determinate gravimetric) şi

Tabela 1

Nr. crt.	Zinc conţinut în aliaj, %	EDTA consumat, ml	Zinc găsit, %	Eroarea faţă de X	E^2	Observaţii
1	3,05	1,86	3,04	+0,01	0,0001	4 g de aliaj dizolvat în HNO_3 + HCl şi adus la balon cotat de 500 ml. Din această soluţie s-au măsurat cu biureta cîte 5 ml
2		1,88	3,07	+0,04	0,0016	
3		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
4		1,88	3,07	+0,04	0,0016	
5		1,84	3,00	—0,03	0,0009	
6		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
7		1,84	3,00	—0,03	0,0009	
8		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
9		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
10		1,88	3,07	+0,04	0,0016	
11		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
12		1,86	3,04	+0,01	0,0001	
13		1,84	3,00	—0,03	0,0009	
14		1,85	3,02	—0,01	0,0001	
15		1,87	3,07	+0,04	0,0016	
16		1,88	3,07	+0,04	0,0016	—
17		1,84	3,00	—0,03	0,0009	$X = 3{,}03$
18		1,86	3,04	+0,01	0,0001	$\sigma = 2{,}64.10^{-2}$
19		1,84	3,00	—0,03	0,0009	$S = \pm 0{,}006$
20		1,86	3,04	+0,01	0,0001	$S\% = \pm 0{,}16$

$Zn\% = 3{,}03 \pm 0{,}16$

0,50% plumb (determinat electrogravimetric). O cantitate de aproximativ 4 g de aliaj cîntărită exact s-a tratat în acid azotic şi acid clorhidric, după care a fost adusă într-un balon cotat de 500 ml. Pentru analiză s-au folosit 5 ml de soluţie, care a fost neutralizată cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10%, adăugată picătură cu picătură, pînă la apariţia unui precipitat albastru persistent. Acesta a fost dizolvat prin adăugarea, tot cu picătura, a unei soluţii de acid tartric pînă la dispariţia precipitatului, *p*H-ul soluţiei trebuind să fie 5—6.

În continuare se adaugă 3 ml de soluţie-tampon acid acetic—acetat de sodiu şi apoi 3—5 ml de soluţie de tiosulfat de sodiu 25%.

În loc de soluţie-tampon acid acetic-acetat de sodiu se pot adăuga cîteva cristale de urotropină sau 5 ml de amestec din 6 părţi formaldehidă şi 4 părţi amoniac concentrat, adus în prealabil la *p*H = 5—6 prin adăugare de acid tartric.

Pentru eliminarea acţiunii fierului se adaugă, tot cu picătura, o soluţie de fosfat de amoniu 10% pînă la dispariţia culorii galbene a soluţiei, după care se titrează zincul cu complexon III soluţie m/100, în prezenţa xilenoloranjului, pînă la virarea culorii de la violet la roz. 1 ml de soluţie m/100 complexon III corespunde la $6{,}537 \cdot 10^{-4}$ g de zinc.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute, care sînt prelucrate şi statistic.

Reactivii-necesari

1. Acid clorhidric concentrat
2. Acid azotic concentrat
3. Hidroxid de sodiu soluţie 10%
4. Acid tartric soluţie 2 m
5. Soluţie tampon acid acetic-acetat de sodiu (*p*H = 5—6)
6. Tiosulfat de sodiu soluţie 25%
7. Urotropină cristale sau formaldehidă soluţie 30% şi amoniac soluţie 25%
8. Soluţie m/100 complexon III
9. Xilenoloranj ca indicator

1. *** STAS 2979-52
2. Kinnunen, J. şi Wennestrand, B. În: Metallurgia, **149**, 1954.
3. Liteanu, C. şi colab. În: Z. Anal. Chem., **175**, 1960, p. 1.
4. Kinnunen, J. şi Merikanto, B. În: Chem. Anal., **44**, 1955, p. 75.
5. Jablonski, W. Z. şi Johnson, E. A. În: Analyst, **85**, 1960, p. 297; Z. Anal. Chem., **179**, 1961, p. 42.
6. Flaschka, H. şi Abdine, H. În: Chemist Analyst, **45**, 1956, p. 58; Z. Anal. Chem., **156**, 1957, p. 357.
7. Körbl, J., Pribil, R. şi Emr, A. În: Chem. Listy, **50**, 1956, p. 1.440; Z. Anal. Chem., **156**, 1957, p. 292.
8. Wehber, P. În: Z. Anal. Chem. **153**, 1956, p. 21.
9. Kinnunen, J. şi Wennestrand, B. În: Chemist Analyst, **42**, 1953, p. 80.
10. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică, Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.
11. Ciogolea, Gh. Morait, Gh. şi Baloescu, C. Analiza medicamentelor, Bucureşti, Ed. medicală, 1961, p. 377 şi 406.
12. Koch, O. şi Koch-Dedic, G. A. Handbuch der Spurenanalyse. Heidelberg, New York, Berlin, Göttingen, Ed. I. Springer, 1964, p. 616.
13. Ringbom, A. Complexation in analytical chemistry Interscience Publishers, New-York, London, 1963, p. 314.

Viorica Voinescu, Margareta Herman şi E. Ramontian:

Asupra unor anhidride mixte ale acizilor 3-fenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic şi 3-0-clorfenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic

Introducerea metodei anhidridelor mixte în domeniul penicilinelor semisintetice aparţine lui Perron [1].

În continuarea lucrărilor privind anhidridele mixte [2] s-a studiat prepararea şi comportarea unor anhidride mixte ale acizilor 3-fenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic (I) şi 3-orto-clorfenil-5-metil-4-izoxazolcarboxilic (II), în scopul utilizării lor ca intermediari în sinteza izoxazolilpenicilinelor [11].

S-au studiat anhidridele mixte: etoxicarbonilică, benzoică, pivalică şi N-hidroxiftalimidică. Ele s-au obţinut cu randamente bune prin acţiunea cloroformiatului de etil sau a clorurilor acizilor benzoic şi pivalic asupra sării de trietilamină a acizilor I şi II. Anhidrida mixtă N-hidroxiftalimidică s-a preparat din clorura acidului I şi N-hidroxiftalimidă.

Anhidridele mixte sintetizate (tabela 1) sînt caracterizate prin analiza elementară, iar cele cristalizate şi prin spectrele în IR. La 1785 cm^{-1} şi 1720 cm^{-1} apar benzile de absorbţie caracteristice anhidridelor [3]. Prin hidroliză cu alcalii s-au izolat acizii componenţi, iar în cazul anhidridelor etoxicarbonilice — acidul I, respectiv II şi alcoolul etilic.

Leister remarcă [4] stabilitatea variabilă a anhidridelor mixte alcoxi- şi benzoilcarboxilice. Multe din cele stabile la temperatura camerei se descompun la 150—170°C, urmînd una din ecuaţiile:

$$R{-}CO{-}O{-}CO{-}OR' \rightarrow \begin{cases} R{-}COOR' + CO_2 & (1) \\ (RCO)_2O + (R'O)_2O + CO_2 & (2) \end{cases}$$

Anhidridele mixte III şi VII la încălzire — în scopul distilării lor în vid — s-au disproporţionat conform ecuaţiei (2), izolîndu-se anhidridele simetrice respective. Această transformare a avut loc parţial şi la încălzire cu alcool. În cazul celorlalte anhidride mixte studiate nu s-a observat această transformare, iar la fierbere cu metanol s-a izolat acidul I, respectiv II, — în proporţie variabilă 30—90% — şi un amestec de esteri ai acizilor componenţi, identificaţi prin izolarea acizilor corespunzători după hidroliză alcalină.

Anhidridele simetrice s-au obţinut şi direct prin fierberea acizilor cu anhidrida acetică în benzen şi s-au dovedit identice cu cele obţinute prin disproporţionare. Anhidridele mixte pot reacţiona cu amine conform ecuaţiilor [4]:

$$\underset{1}{R{-}CO{-}O{-}}\underset{2}{CO{-}OR'} + H_2N{-}R'' \rightarrow \begin{cases} R{-}CO{-}NH{-}R'' + CO_2 + R'{-}OH & (3) \\ R{-}COOH + RO{-}CO{-}NH{-}R'' & (4) \end{cases}$$

Modul de scindare al anhidridelor mixte depinde de factori electronici [5, 6], sterici [7], solvent [8] etc.

În cazul anhidridelor studiate, modul de scindare s-a urmărit prin condensarea lor cu anilină, respectiv glicinat de etil (tabela 2).

Substanţele obţinute şi cunoscute în literatură s-au identificat prin punctul de topire şi amestec cu substanţe autentice, preparate prin metode descrise în literatură. Produşii noi obţinuţi cu datele caracteristice sînt prezentaţi în tabela 3. Cu anilină, anhidridele mixte V şi IX au reacţionat conform ecuaţiei (3), obţinîndu-se anilida acidului I, respectiv II, cu randamente de 90%, respectiv 64%. Acest fapt nu concordă cu postulatul lui Newman [7], căci, aplicînd „regula lui şase", se obţine pentru acidul pivalic o valoare egală cu zero. În acest caz, rolul major în determinarea mersului reacţiei revine efectului inductiv pozitiv al grupărilor alchilice.

Anhidridele mixte etoxicarbonilice au dat randamente de numai 20—24% în anilida acidului I, respectiv II, formîndu-se feniluretan pînă la 65%.

Anhidridele mixte benzoice — în concordanţă cu regula ui Wieland [5] — au urmat ecuaţia (2), cu formarea benzanilidei (80—90%) şi punerea în libertate a acidului I, respectiv II.

La condensările cu glicinat de etil, anhidridele mixte etoxicarbonilice şi benzoice s-au comportat ca în cazul anilinei.

Surprinzător este faptul că anhidrida mixtă pivalică a dat în acest caz randamente scăzute în 3-fenil-5-metil-4 -izoxazolil-glicinat de etil, iar în cazul IX nu s-a obţinut produsul XV, ci N-pivaloilglicinat de etil, identificat ca N-pivaloilglicină după hidroliza alcalină.

În cazul anhidridei mixte VI, la încercările de condensare cu glicinat de etil, în condiţiile de lucru aplicate, s-au izolat produşii iniţiali.

Din comportarea anhidridelor mixte studiate în reacţia cu anilină şi glicinat de etil rezultă că numai anhidrida mixtă V şi în mai mică măsură IX prezintă perspective de utilizare, ca forme activate ale acizilor I şi II, în sinteza izoxazolilpenicilinelor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ *

1. Prepararea anhidridelor mixte. Metodă generală

La 0,01 mol acid I, respectiv II, în 30 ml de solvent (eter, diclormetan, cloroform) se adaugă 0,01 mol trietilamină şi se agită 10 min. În diclormetan şi cloroform, sarea formată trece în soluţie; în eter se separă uleios.

Sub agitare şi răcire la —5 —0°C se picură 0,01 mol de clorură a acidului (etoxicarbonic, benzoic, pivalic). După terminarea adăugării se continuă agitarea la rece încă 30 min şi apoi pînă la atingerea temperaturii camerei.

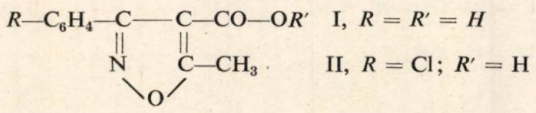
a) În cazul eterului se filtrează clorhidratul de trietilamină precipitat. Filtratul eteric după spălare cu soluţie de bicarbonat de sodiu şi apă se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, apoi se distilă în vid de

* Punctele de topire sînt necorectate.

Analizele elementare au fost executate în laboratorul de microanaliză al I.C.C.F. de către tov. Iolanda Mureşan. Spectrele în I.R. au fost executate în laboratorul de analize al I.C.C.F. de către tov. L. Fey (aparat Perkin-Elmer, în cloroform).

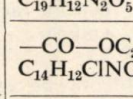
Tabela 1

ANHIDRIDELE MIXTE SINTETIZATE



I, $R = R' = H$

II, $R = Cl$; $R' = H$

Nr.	R	R' formula brută	Rand, %	P.T. °C (solvent recristalizat)	Analiza	
					calculat, %	găsit, %
III.	H	—CO—OC_2H_5 $C_{14}H_{13}NO_5$	87	lichid	N = 5,08	5,48
IV.	H	—CO—C_6H_5 $C_{18}H_{13}NO_4$	77	70—71 (benzină*)	C =70,37 H = 4,26 N = 4,58	70,80 4,58 4,49
V.	H	—CO—$C(CH_3)_3$ $C_{16}H_{17}NO_4$	83	56—58 (benzină)	C =66,88 H = 5,96 N = 4,87	67,43 6,25 4,81
VI.	H	 $C_{19}H_{12}N_2O_5$	84	127—128 (MeOH)	C =65,52 H = 3,47 N = 8,04	65,48 3,86 7,87
VII.	O.Cl	—CO—OC_2H_5 $C_{14}H_{12}ClNO_5$	90	lichid	N = 4,50	4,49
VIII.	O.Cl	—CO—C_6H_5 $C_{18}H_{12}ClNO_4$	76	78—80 (benzină)	N = 4,10 Cl =10,4	4,04 9,96
IX.	O.Cl	—CO—$C(CH_3)_3$ $C_{16}H_{16}ClNO_4$	92	lichid	N = 4,36	4,56

* În toate cazurile s-a utilizat benzină de extracție cu p.f. = 70—90°C.

pe baia de apă sub 30°C. Reziduul în cazul anhidridelor solide se recristalizează, cele lichide se utilizează ca atare.

b) În cazul diclormetanului și cloroformului, în care clorhidratul de trietilamină este solubil, după perfectarea reacției se distilă solventul de pe baia de apă sub 30°C, reziduul se reia cu eter și în continuare se procedează după cum s-a arătat.

c) Pentru prepararea anhidridei mixte VI, la 0,01 mol N-hidroxiftalimidă și 0,01 mol trietilamină în 15 ml de diclormetan, la 0°C și sub agitare, se adaugă 0,01 mol de clorură a acidului I, se agită 30 min și se lasă peste noapte la rece. Suspensia se concentrează în vid la sec, reziduul se reia cu apă și anhidrida mixtă se filtrează. Se recristalizează din metanol.

2. Hidroliza alcalină a anhidridelor mixte

0,01 mol anhidridă mixtă se refluxează timp de o oră cu 20 ml de hidroxid de sodiu soluție 2 N. Soluția filtrată se acidulează cu acid clorhidric la p*H* 2. Se filtrează precipitatul format din acidul I,respectiv II, iar în cazul anhidridelor mixte din acizii IV și VIII conținînd și acid benzoic. Pentru izolarea acestuia, precipitatul uscat se agită cu benzină, se filtrează, se distilă benzina, iar reziduul recristalizat din apă are p.t. 119—120°C și cu o probă autentică de acid benzoic nu dă depresiune. Din filtratul apos în cazul anhidridelor mixte III și VII se distilă cîte 10 ml, în care se pune în evidență alcoolul etilic, iar în cazul anhidridelor mixte V și IX, în filtratul apos se pune în evidență acidul pivalic.

3. Metanoliza anhidridelor mixte

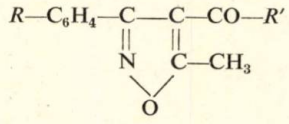
0,01 mol anhidridă mixtă se refluxează 4 ore cu 30 ml de metanol. După distilarea

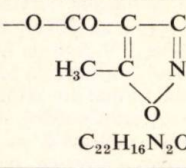
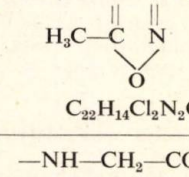
Tabela 2

Anhidrida mixtă	Produșii obținuți din anhidridele mixte cu :					
	anilină	randament, %	esterul etilic al glicinei	randament, %	metanol	randament, %
III.	Acidul I. Anilida ac. I Feniluretan	63 20 65	Acidul I 3-fenil-5-metil-4-izoxazolil-glicinat de etil	40 27	Anhidridă simetrică a acidului I	70
IV.	Acidul I Benzanilidă	76 78	Acidul I Ester hipuric	86 61	Acidul I Amestec esteri ai acidului I și acidului benzoic	45
V.	Acidul I Anilida ac. I	10 90	Acidul I 3-fenil-5-metil-4-izoxazolil-glicinat de etil	80 18	Acidul I Ester metilic al acidului I	85 urme
VII.	Acidul II Anilida ac. II Feniluretan	65 24 5	Acidul II	80	Acidul II Ester metilic al acidului II Anhidridă simetrică a acidului II	55 urme
VIII.	Acidul II Benzanilidă	76 87	Acidul II Ester hipuric	47 83	Acidul II Acid benzoic Amestec esteri ai acizilor componenți	50 10
IX.	Acidul II Anilida ac. II Anilida pivalică	13 64 7	Acidul II N-pivaloilglicinat de etil	84 85	Acidul II Ester metilic al acidului II	88 urme

Tabela 3

PRODUȘI NOI OBȚINUȚI



Nr.	*R*	*R'* formula brută	Randament, %	P.T. °C (solvent recristalizat)	Analiza		Observații
					calculat, %	găsit, %	
X.	H	$-OCH_3$ $C_{12}H_{11}NO_3$	88—90	82—84 (eter de petrol)	C = 66,67 H = 5,37 N = 6,45	66,35 5,11 6,24	Obținut din clorura acidului I și metanol. Menționat fără caracteristici [9]
XI.	H	$-NH-CH_2-CO_2C_2H_5$ $C_{15}H_{16}N_2O_4$	20—27	98—100 (benzină)	C = 62,49 H = 5,59 N = 9,72	62,72 6,02 9,51	Identic cu cel obținut din glicinat de etil și clorura acidului I
XII.	H	 $C_{22}H_{16}N_2O_5$		119—120 (benzină)	C = 68,02 H = 4,15 N = 7,21	67,63 4,56 6,94	Identic cu cel obținut din acidul I și anhidrida acetică în benzen
XIII.	Cl	$-NH-C_6H_5$ $C_{17}H_{13}ClN_2O_2$	64	188—189 (benzină)	C = 65,27 H = 4,20 N = 8,97	65,53 4,58 8,68	Identic cu cel obținut din clorura acidul II și anilină
XIV.	Cl	 $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O_5$		122—124 (benzină)	C = 57,78 H = 3,08 N = 6,12	58,10 3,47 5,98	Identic cu cel obținut din clorura acidului II și anhidridă acetică în benzen
XV.	Cl	$-NH-CH_2-CO_2C_2H_5$ $C_{15}H_{15}ClN_2O_4$		77—80 (benzină	C = 55,80 H = 4,66 N = 8,70	56,26 5,00 8,28	Obținut din clorura acidului II și glicinat de etil

metanolului reziduul se reia cu eter. Soluția eterică se spală cu soluție de bicarbonat de sodiu.

— Prin acidularea soluției de bicarbonat de sodiu precipită acidul I, respectiv II. (tabela 2).

— Soluția eterică se distilă în vid. Reziduul este constituit în cazul anhidridei mixte III din anhidrida simetrică XII; din ester metilic al acidului I, respectiv II, în cazul anhidridelor mixte V, respectiv IX, și amestec de esteri metilici ai acizilor I, II și benzoic în cazul anhidridelor IV și VIII. Pentru identificare, aceștia din urmă se hidrolizează prin fierbere timp de o oră cu 10 ml de NaOH 2 N, iar acizii rezultați se izolează analog punctului 2.

4. Condensarea anhidridelor mixte cu anilină

0,01 mol de anhidridă mixtă se dizolvă în 10 ml de benzen anhidru, se adaugă 0,01 mol de anilină și se lasă 24 de ore la temperatura camerei. Se adaugă 40 ml de eter de petrol și se filtrează. Precipitatul se agită cu o soluție de bicarbonat de sodiu și se filtrează.

— Precipitatul reprezintă o anilidă (tabela 2), iar din soluția de bicarbonat precipită la acidulare acidul I, respectiv II.

— În cazul anhidridei mixte IX, acidul II se obține în amestec cu anilida acidului pivalic, care se separă prin recristalizare fracționată din alcool apos.

— Prin fracționarea în vid a filtratului benzen-eter de petrol, în cazul anhidridelor mixte III și VII se obține feniluretan, cu p.f. 134—138°C/5 mm.

5. Condensarea anhidridelor mixte cu glicinat de etil

0,01 mol de anhidridă mixtă și 0,01 mol de glicinat de etil în 50 ml de acetonă anhidră se agită 3 ore la temperatura camerei. După 24 de ore se distilă acetona în vid, reziduul se reia cu eter, care se spală cu o soluție de bicarbonat de sodiu.

— Din soluția de bicarbonat precipită la acidulare acidul I, respectiv II (tabela 2).

— Reziduul de la distilarea soluției eterice constă în cazul anhidridei mixte III și V din 3-fenil-5-metil-4-izoxazolil-glicinat de etil (XI), identic cu cel obținut din glicinat de etil și clorura acidului I, iar în cazul IV și VII, ester hipuric, cu p.t. 60—61°C.

— La prelucrarea reziduului de la anhidrida mixtă IX se obține N-pivaloil-glicinatul de etil siropos. Pentru identificare se hidrolizează cu 5,7 ml de NaOH 2 N în 15 ml de dioxan, timp de o oră la temperatura camerei. Se aduce la p*H* 7 cu acid clorhidric. Pînă a doua zi depune un precipitat care se dizolvă în soluție de bicarbonat și se filtrează cu cărbune. La acidulare depun cristale, cu p.t. 132—134°C (apă), care nu dau depresiune cu o probă autentică de N-pivaloil-glicină [10].

— În cazul anhidridei mixte VI, în aceleași condiții de reacție se recuperează produșii inițiali.

1. Perron, Y. G. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 3 934.
2. Voinescu, Viorica, Balog, A. și Ramontian, E. În: Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 1 237.
3. Bellamy, L. I. În: The Infra-red Spectra of Complex Molecules, London, Ed. Methuen and. Co L.T.D., 1960, p. 127.
4. Leister, N. A. și Tarbell, D. S. În: J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 1 152.
5. Wieland, Th. și Stimming-Leibigs, A. În: Ann. Chem., **579**, 1953, p. 97.
6. Hudson R. F. și Keay, L. În: J. Chem. Soc., 1960, p. 1859.
7. Newman, M. S. În: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 4 783.
8. Emery, A. R. și Gold, V. În: J. Chem. Soc., 1950, p. 1 443.
9. Kawai, S. și Hshiba, Sh. În: Bunseki Kagaku, **13**, 1964, p. 1 223. CA. 62, 1965, p 6339. f.
10. Gawrilow N. I. și Koperina, A. W. În: J. Obsci. Him., **9**, 1939, p. 1394. Chem. Zentr., I, 1941, p. 2 516.
11. Doyle, F. P., Hanson, J. C., Long, A. W., Nayler, H. C. și Stove, E. R. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 5 839.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Descoperirea regulatorilor de creștere și a modului de acțiune a dus la realizarea a numeroase aplicații practice în agricultură și în horticultură.

Cele mai importante grupe de regulatori de creștere sînt auxinele, giberelinele și citochininele.

Din grupa auxinelor cele mai importante produse de sinteză sînt acidul β-indolilbutiric, acidul α-naftilacetic și acidul fenilacetic la care se mai adaugă o serie de derivați fenoxiacetici ca acidul 2,4-fenoxiacetic (2,4-D), acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic-(2,4,5-T) și acidul 2-metil-4-clorfenoxiacetic (MCPA sau metoxona).

Giberelinele constituie un grup de compuși a căror structură este foarte apropiată de cea a giberelinei A3 de care diferă numai în ceea ce privește funcția alcoolică și dubla legătură, iar citochininele sînt derivați ai adeninei (6 aminopurina).

În procesul de germinare al semințelor, auxinele aplicate prin stropirea sau pudrarea acestora au ca efect accelerarea sau întîrzierea germinării.

Acțiunea auxinelor este foarte diferită în funcție de specia de plante la care se aplică și de concentrația folosită. Astfel, prin stropirea cerealelor cu o soluție de 2,4-D se obține o creștere a indicelui de germinare și formarea unor plantule mai viguroase în timp ce la dicotiledonate administrarea de auxine duce la apariția unor fenomene de inhibare a creșterii.

Spre deosebire de auxine, giberelinele exercită o puternică acțiune de creștere a plantelor o dată formate. La furaje se obține un spor de masă verde de pînă la 50%.

Proprietatea pe care o posedă auxinele de a favoriza formarea de rădăcini este utilizată practic la transplantări și la grefări. Citochininele și-au găsit aplicații importante în S.U.A. în conservarea culorii și a aspectului de prospețime a legumelor transportate pe distanțe mai mari. Horticultorii conservă mai bine florile tăiate stropindu-le cu o soluție diluată de benziladenină și 2,4-D.

În procesul de reproducere al plantelor, acțiunea auxinelor variază după specia, la care este aplicată și după concentrația folosită. În majoritatea cazurilor însă prin stropirea regulată a frunzelor cu soluții diluate de auxine se constată o întîrziere a apariției florilor. Acest fenomen a fost utilizat cu succes de către specialiști la arborii fructiferi la care o întîrziere cu 2—3 săptămîni a înfloririi acestora primăvara elimină pericolul de îngheț a florilor și fructelor. Cercetările efectuate au dus la concluzia că cele mai bune rezultate se obțin pulverizînd la sfîrșitul verii pomii cu o soluție diluată de acid naftilacetic.

Giberelinele care accelerează formarea florilor sînt utilizate pentru a combate acțiunea frigului în dezvoltarea unor plante ornamentale.

În procesul de formare al fructelor, auxinele și-au găsit aplicații foarte interesante. Astfel, la tomate folosirea de aerosoli ai acidului α-naftoxiacetic a permis renunțarea la polenizare, obținîndu-se fructe mai mari și mai multe. În general, se urmărește prin utilizarea auxinelor obținerea unor fructe fără semințe, cu randamente mai ridicate. Cercetările sînt în curs la căpșuni, la vița de vie și la unele specii de pomi fructiferi.

Una din aplicațiile cele mai importante ale regulatorilor de creștere constă în tratarea fructelor tinere ale arborilor fructiferi pentru a împiedica căderea prematură a acestora, care provoacă de fapt cele mai mari pierderi de recoltă.

Pentru mere și pere folosirea unei soluții de acid α-naftilacetic sub formă de sare de sodiu sau de potasiu sau folosirea acidului 2,4-diclorfenoxiacetic duce la cele mai bune rezultate.

În afară de reducerea numărului de fructe pierdute administrarea de auxine duce la o creștere în greutate a fructelor sănătoase recoltate și la o îmbunătățire a calității acestora.

În anumite cazuri, giberelinele au proprietăți similare. Auxinele de tipul 2,4-D și 2,4,5-T sînt folosite uneori și la accelerarea maturării fructelor. Astfel, bananele, merele și perele culese verzi și transportate ca atare, pot fi coapte în cîteva ore înainte de a fi expuse la vînzare prin cufundarea acestora în soluții diluate de auxine pentru cîteva secunde.

Auxinele de sinteză, ca și cele naturale de altfel, administrate în doze mai mari produc o dereglare a procesului de dezvoltare al plantelor ce duce la moartea acestora. Această acțiune ierbicidă depinde de natura speciei tratate și de stadiul de dezvoltare al plantei. Din cercetările făcute a rezultat că în general monocotiledonatele și în special gramineele sînt în general mai rezistente la acțiunea auxinelor decît dicotiledonatele. Dintre monocotiledonate, cerealele suportă în general cel mai bine 2,4-D și MCPA. 2,4-D este folosit, de asemenea, ca ierbicid selectiv în culturile de grîu, secară, orz, ovăz, porumb, iar MCPA în culturile de in. 2,4,5-T este capabil că distrugă speciile de plante insensibile la celelalte două ierbicide menționate și este folosit la distrugerea plantelor lemnoase. 2,4-DB (acidul 2,4-diclorfenoxibutiric) este folosit la distrugerea ierburilor din culturile de lucernă.

Cercetările efectuate în ultimii ani cu privire la utilizarea auxinelor ca ierbicide au dus la necesitatea utilizării unor compuși diferiți cu selectivitate mai largă și cu structură chimică diferită. Aceasta datorită faptului că prin utilizarea repetată a auxinelor la o anumită cultură se selecționează în mod natural anumite specii de plante rezistente la acțiunea acestora care încep să prolifereze în asemenea proporții încît invadează culturile. Ca urmare acestei situații se încearcă uzilizarea unor noi ierbicide din clasa unor compuși minerali, a unor acizi organici halogenați a xantaților, a amidelor, a carbamaților, a fenolilor substituiți, a diazinelor și a triazinelor. Din fiecare din aceste clase și-au găsit aplicații practice numeroși derivați a căror producție a pășit în ultimii ani pe scară industrială.

Dat fiind modul de acțiune foarte diferit a fiecărui compus, și interesele foarte variate ale agriculturii în ceea ce privește selectivitatea, rapiditatea de acțiune, condițiile de climă și sol în care acestea sînt utilizate, problema ierbicidelor este departe de a fi epuizată, agricultorii așteptînd de la chimiști și biologi noi produse tot mai active și în același timp inofensive pentru animale și oameni.

Ritmul de creștere al producției de mașini și aparate pentru industria chimică a marcat în anul 1967 în principalele țări capitaliste o încetinire, ca urmare a scăderii ritmului de investiții pentru industria chimică din aceste țări.

Volumul total al producției de utilaje pentru industria chimică din S.U.A., Anglia, R. F. a Germaniei, Franța, Italia și Japonia a atins în septembrie 1967, după estimări preliminare, aproape 3,2 miliarde dolari marcînd o creștere de numai 4,5% față de anul 1966, cînd indicele de creștere al acestei producții a fost de 12% față de anul 1965.

În principalele țări capitaliste producția de utilaje pentru industria chimică și a ramurilor înrudite, exprimată în mil. dolari anual este următoarea:

Țara	1964	1965	1966	1967	1967/1966
S.U.A.	1 150	1 400	1 600	1 600	1,00
Japonia	260	340	350	365	1,04
R. F. a Garmaniei	256	300	323	330	1,05
Anglia	150	242	358	364	1,02
Franța	200	223	230	235	1,02
Italia	140	165	170	175	1,03

În S.U.A. conjunctura foarte favorabilă producției de utilaj chimic din anii anteriori a dus la lărgirea capacităților de producție a uzinelor constructoare de utilaj chimic. Aceasta a permis ca în anul 1967, deși numărul de comenzi a crescut cu 7%, termenul de livrare al utilajelor să scadă în comparație cu anul precedent la utilaj tehnologic cu 50%, la compresoare cu

aproape 40%, la utilaje cu destinaţie generală cu 70% etc. La pompe însă termenul de livrare s-a mărit cu 18%.
Tendinţa industriei chimice de a construi linii tehnologice cu capacităţi cît mai mari a dus la necesitatea construirii unor unicate de pînă la 1 000 t, a căror realizare este concentrată într-un număr foarte restrîns de uzine specializate care impun termene de livrare de 31—38 de luni.
O astfel de uzină construită recent în Statul Indiana (S.U.A.) construieşte utilaje de înaltă presiune, în greutate de pînă la 500 t în termene de livrare relativ scurte (18 luni) datorită faptului că este dotată cu un mare număr de maşini şi mecanisme mobile, care exclud aproape în întregime necesitatea deplasării utilajelor de la o maşină la alta.
În R. F. a Germaniei ritmul de creştere al producţiei de utilaje pentru industria chimică a crescut în anul 1967 cu numai 5% faţă de anul 1966 cînd acesta a atins 8% faţă de 1965. Volumul producţiei de utilaj pentru prelucrarea maselor plastice şi a cauciucului a crescut în anul 1967 ca şi în anul precedent acestuia cu 10%.
În Anglia ritmul de creştere al producţiei de utilaje pentru industria chimică a fost în anul 1967 doar de 2% în timp ce cu un an în urmă această creştere atinsese 48%.
În Franţa volumul producţiei de utilaje pentru industria chimică a crescut în anul 1967 cu 2% ceea ce corespunde aproximativ aceluiaşi indice din anul precedent.
Cu toate că în ţările Europei de vest tendinţa realizării unor linii tehnologice de capacităţi mari a apărut mai tîrziu decît în S.U.A., uzinele constructoare de maşini şi utilaje pentru industria chimică din aceste ţări şi îndeosebi cele franceze, concurează firmele americane în proiectarea şi construcţia de utilaje unicate de dimensiuni mari. Astfel, în Franţa s-a realizat o coloană de sinteza amoniacului de 210 t care permite o producţie de amoniac de 1 000 t/zi.
În Italia, volumul producţiei de utilaje pentru industria chimică a crescut ca şi în anul precedent cu 3%. Producţia de utilaj petrolier a crescut cu 10%, cea de pompe cu 9%, iar cea de maşini pentru industria polimerilor cu 11,3% faţă de 9% cu cît a crescut în anul 1966 în comparaţie cu anul precedent. Gradul de încărcare al capacităţii de producţie al uzinelor constructoare de maşini pentru industria chimică s-a menţinut la nivelul anului 1966 fiind de 74%, iar cel al uzinelor producătoare de maşini şi utilaje pentru prelucrarea materialelor plastice s-a menţinut de asemenea la 90%.
În ultimii ani în Italia s-au dezvoltat importante capacităţi de producţie pentru uzine constructoare de utilaje pentru prelucrarea ţiţeiului, nivelul de dezvoltare al acestora situîndu-se în prezent Italia pe locul al doilea după S.U.A., între ţările capitaliste.
In Japonia ritmul de creştere al producţiei de utilaj pentru industria chimică s-a menţinut în anul 1967, la nivelul anului precedent şi anume 3%. Pe baza unor licenţe importate, uzinele japoneze constructoare de utilaj construiesc unicate mari atît pentru nevoile interne, cît şi pentru export. Utilajele unicat de pînă la 550 t fiecare, construite de o uzină japoneză mai pot fi realizate, în ţările capitaliste numai în două uzine din S.U.A.
O serie de uzine de construcţii navale japoneze îşi diversifică tot mai mult activitatea lor pe linia utilajelor chimice de mare tonaj.
În general, în ţările capitaliste se manifestă tot mai mult tendinţa realizării utilajelor de dimensiuni mari, în întregime în uzina constructoare în locul livrării pe subansamble, pe şantier şi asamblării acestora pe locul de montaj, datorită atît preţului mai avantajos cît şi calităţii superioare a utilajelor asamblate în uzină.
Exportul de utilaje pentru industria chimică a celor 6 ţări analizate a însumat în anul 1967 circa 770 mil. dolari ceea ce reprezintă o creştere a acestuia cu 16% în comparaţie cu anul 1966 cînd a crescut cu 32% faţă de anul precedent. Dinamica exportului de utilaje pentru industria chimică şi ramurile industriale înrudite, din principalele ţări capitaliste exprimată în mil. dolari este următoarea:

Ţara	1964	1965	1966	1967	1967/1966
R. F. a Germaniei	147,0	166,1	186,5	223,0	1,12
S.U.A.	144,9	148,3	176,6	190,0	1,08
Anglia	75,3	84,4	118,8	128,0	1,09
Japonia	30,0	37,2	78,4	90,0	1,15
Italia	33,6	47,6	64,6	70,0	1,09
Franţa	33,4	37,1	50,5	65,0	1,29

Concurenţa ce se face tot mai mult simţită pe piaţa mondială a utilajului chimic a făcut ca uzinele constructoare de utilaje din R. F. a Germaniei să experimenteze o serie de măsuri tehnico-organizatorice care să ducă la o creştere sensibilă a productivităţii muncii în acest sector de producţie. Ca urmare a acestor măsuri, producţia realizată pe cap de muncitor în anul 1966 este de 75% mai mare decît în anul 1960.
În Anglia scăderea ritmului de creştere al exportului în anul 1967 se datoreşte în principal reducerii volumului de comenzi externe al firmelor engleze furnizoare de instalaţii complete. O încetinire similară în comparaţie cu anii precedenţi se observă şi în Franţa care a înregistrat în 1967 o creştere a exportului de utilaje pentru industria chimică de 29% faţă de 48% cît s-a înregistrat în 1966 în comparaţie cu anul anterior. În Italia a avut loc o încetinire şi mai accentuată a ritmului de creştere al exportului de utilaj chimic şi anume de la 36% în 1966 la 9% în 1967.

Industria îngrăşămintelor chimice

va cunoaşte pe plan mondial în anii care urmează o dezvoltare importantă ca urmare a rolului major pe care această ramură industrială îl deţine în creşterea productivităţii solului. După unele studii demografice, menţinînd ritmul actual al creşterii natalităţii se apreciază că în anul 2000, scoarţa pămîntului va trebui să hrănească 6,5 miliarde locuitori, situaţie în care, în afara extinderii masive a suprafeţelor cultivabile, creşterea productivităţii solului cu ajutorul îngrăşămintelor chimice constituie unul din mijloacele principale de soluţionare a acestei probleme.
În ţările industrializate, ca urmare a beneficiilor nete aduse în agricultură prin folosirea îngrăşămintelor chimice se manifestă tendinţa realizării unor noi capacităţi de producţie care depăşesc necesarul. Noile instalaţii pentru a fi cît mai economice sînt realizate la capacităţi de producţie din ce în ce mai mari, situaţie în care funcţionarea unor instalaţii vechi cu capacităţi de producţie mici este periclitată.
Astfel, la nivelul anului 1970, după unele studii rezultă că pe plan mondial, la o capacitate totală de 53,3 mil. t azot, va rămîne un excedent neutilizat de circa 13 mil. t care va duce la închiderea unor uzine neeconomice. O situaţie similară se întrevede şi în industria îngrăşămintelor de potasiu, unde la o capacitate totală de circa 25 mil. t se întrevede un excedent neutilizat de circa 5 mil. t. Singura categorie de îngrăşăminte la care capacitatea de producţie va rămîne oarecum echilibrată cu consumul este cea a îngrăşămintelor fosfatice la care se apreciază că la o capacitate instalată de 32,6 mil. t P_2O_5 excedentul efectiv nu va depăşi 3,3 mil. t respectiv 10%.
La nivelul anului 1980, după evaluările făcute de T.V.A. consumul mondial de azot va atinge 50 mil. t, cel de P_2O_5, 30 mil. t, iar cel de K_2O 28 mil. t.
La un asemenea nivel de producţie, asigurarea cu materii prime a acestei ramuri industriale constituie o problemă ce prezintă interes. Pentru industria azotului hidrocarburile constituie în prezent materia primă de bază pentru obţinerea hidrogenului. Din acest punct de vedere, alături de hidrocarburile lichide obţinute din petrol, gazele naturale prin preţul de revenire şi uşurinţa de exploatare constituie o materie primă spre care se orientează tot mai mult producătorii de amoniac mai ales în urma descoperirii unor rezerve uriaşe în mai multe regiuni ale globului. După unele estimări, rezervele de gaze naturale exprimate în 1.10^{12} m^3 sînt următoarele:

U.R.S.S.	6
S.U.A.	8,5
Orientul Mijlociu	5
Africa	2
Europa	2
Total	23,5

Pentru industria îngrăşămintelor fosfatice se estimează că rezervele identificate pînă în prezent sînt suficiente pentru o perioadă de minimum două secole ţinînd seama de o dublare a producţiei la fiecare 15 ani, cele mai mari zăcăminte fiind amplasate în Maroc, S.U.A. şi U.R.S.S.
În ceea ce priveşte îngrăşămintele cu potasiu rezervele estimate pînă în prezent sînt de ordinul a 120 mil. t K_2O faţă de un consum la nivelul anului 1966 de circa 14 mil. t. Zăcămintele cele mai mari de săruri de potasiu se află în U.R.S.S. urmată de Canada, R. F. a Germaniei şi R. D. Germană.
O altă materie primă de bază în industria îngrăşămintelor deşi nu constituie un element nutritiv, este sulful a cărui preţ în

continuă creştere în ultimii doi ani a orientat pe mulţi fabricanţi de îngrăşăminte spre producţia de nitrofosfaţi renunţînd astfel la atacul fosfaţilor cu acid sulfuric respectiv la consumul de sulf. După unele studii, necesarul mondial de sulf pentru toate utilizările, exprimat în mil. t anual şi cumulat pînă în anul 2000 este următorul:

Anul	Necesarul anual	Necesarul cumulat
1965	31	—
1970	40	180
1975	43	420
1980	70	730
1985	93	1 150
1990	123	1 700
1995	162	2 430
2000	213	3 390

Iar rezervele mondiale de sulf în mil. t. sînt următoarele:

Sulf elementar	550
Sulf din gaze naturale	500
Sulf din sulfuri	1 500
Sulf din uleiuri de sinteză şi nisipuri bituminoase	2 000
Sulf din cărbune şi petrol	15 000

La aceste rezerve de circa 20 miliarde t sulf se mai adaugă alte miliarde de t de sulf sub formă de sulfaţi în zăcăminte, precum şi alte cantităţi de acelaşi ordin de mărime existente sub formă de sulfaţi în apa mărilor şi a oceanelor, aşa încît în următorii 30 de ani, în ipoteza că nu se vor descoperi noi zăcăminte de sulf elementar sau de sulfuri, omenirea nu va duce lipsă de sulf, necesarul fiind asigurat pentru multe secole de imensele zăcăminte de sulfaţi naturali.

Dintre tipurile de îngrăşăminte a căror importanţă va creşte în anii care urmează sînt de menţionat îngrăşămintele în suspensie, care elimină inconvenientul îngrăşămintelor în soluţie şi permit înglobarea cu uşurinţă a oricărui oligoelement. De asemenea se întrevede o mai largă utilizare a îngrăşămintelor granulate de tip fosfat de amoniu-uree avînd concentraţii de 34—17—0; 29—29—0 şi 25—35—0, care asigură un surplus de zece unităţi nutritive faţă de oricare alt tip de îngrăşăminte mixte.

Cercetările de perspectivă se axează pe obţinerea unor îngrăşăminte în care azotul şi fosforul sînt legate prin legături covalente de tipul N — P — N în loc de P — O — P ca în îngrăşămintele fosfatice. În acest sens s-au obţinut compuşi de tipul tetramidei — imidofosforice (40—83—0) sau hexamida fosfonitrilică (52—92—0) cu rezultate foarte interesante în agricultură. Produse cu concentraţii de 17—85—0 şi 20—93—0 au început să fie realizate pornind de la fosfor, amoniac şi aer. Astfel de produse cu un conţinut de peste 100 de unităţi de elemente nutritive prezintă un interes deosebit pentru producţia de perspectivă a îngrăşămintelor.

Prin realizarea unor centrale atomoelectrice de capacităţi mari există posibilitatea obţinerii hidrogenului prin electroliza apei în condiţii avantajoase şi a amoniacului în condiţii de asemenea avantajoase cu ajutorul acestui hidrogen, industria azotului renunţînd în perspectivă la consumul de hidrocarburi. De asemenea se întrevede că în viitorul nu prea îndepărtat, energia electrică ieftină produsă în centralele nucleare, va permite obţinerea fosforului elementar în condiţii extrem de avantajoase, fenomen ce va duce la o modificare a actualului profil al industriei de îngrăşăminte şi la o amplasare a acesteia în jurul centralelor atomoelectrice care la rîndul lor se preconizează a fi amplasate pe malul mărilor şi a oceanelor, unde prin valorificarea căldurilor reziduale se vor putea desalina cantităţi importante de apă ce va fi destinată irigaţiilor tot pentru dezvoltarea agriculturii.

Microelementele aplicate în agricultură în mod corect permit evitarea unor pierderi importante de recoltă.

Conform unor studii recente, lipsa acestora în sol poate fi provocată de mai multe cauze. Astfel, s-au identificat dezechilibre accentuate în concentraţia de microelemente, ca urmare a folosirii unor cantităţi mari de îngrăşăminte, care conţinînd în principal cantităţi mari de elemente nutritive ca azot, fosfor şi potasiu, determină o dezvoltare intensă a culturilor ce consumă mult mai repede şi alte metale şi metaloizi existente în sol în cantităţi mici provocînd astfel un dezechilibru mineral al terenurilor cultivate.

Din experienţele efectuate a rezultat că în unele soluri în care s-au introdus mari cantităţi de îngrăşăminte potasice, în special sub formă de sulfat de potasiu, au apărut carenţe în magneziu. În unele soluri acide din Bretania (Franţa) care au primit amendamente calcaroase foarte puternice, s-a constatat că cea mai mare parte din manganul asimilabil a trecut prin oxidare microbiologică într-o formă neasimilabilă. Un adaos prea mare de îngrăşăminte fosfatice s-a constatat că a dus la trecerea zincului din sol într-o formă neasimilabilă de către rădăcinile a numeroşi arbori fructiferi.

În general, manganul existent în sol devine neasimilabil prin creşterea alcalinităţii solului la un $pH \geqslant 8$.

De asemenea, folosirea unor culturi intensive şi tendinţa de a sueprima rotaţia culturilor poate duce la sărăcira solului în microelemente în formă solubilă, refacerea echilibrului pe cale naturală sub influenţa condiţiilor atmosferice şi a acţiunii microorganismelor, necesitînd perioadc de timp îndelungate care depăşesc ciclul unei culturi.

Principalele carenţe în microelemente şi modul de combatere al acestora este următorul:

— Carenţa de fier apare în mod frecvent la viţa de vie şi la arborii fructiferi care se dezvoltă în terenuri calcaroase sau care prezintă o reacţie alcalină, în care fierul trece într-o formă insolubilă şi ca atare neasimilabilă de către rădăcini. De asemenea, carenţele de fier apar şi în terenuri irigate puternic cu ape calcaroase. Combaterea unor astfel de carenţe se realizează în general prin pulverizarea culturilor cu soluţii de chelaţi de fier uşor asimilabili, ca de exemplu, Fe — EDTA de 1,5—2 g/l.

— Carenţa de zinc apare mai frecvent la viţa de vie, la arborii fructiferi, precum şi la culturile de porumb şi de in. Această carenţă se observă atît la solurile acide cît şi la solurile uşor calcaroase bogate în fosfor, precum şi la solurile alcaline bogate în humus. De asemenea, în California şi în Florida s-au observat carenţe în zinc la culturile foarte intensive, ca urmare a unor irigaţii foarte puternice. Combaterea acestei carenţe se face prin pulverizarea de soluţii de sulfat de zinc în concentraţii de 1 g/l în cazul păioaselor şi de 50 g/l în cazul arborilor.

— Carenţa de mangan, care poate provoca o scădere importantă a randamentelor cerealelor, se observă la sfecla de zahăr, la plante leguminoase şi la arborii fructiferi. Sulfatul de mangan pulverizat în soluţii de 1—5 g/l asupra păioaselor şi de 40 g/l asupra arborilor combate această carenţă.

— Carenţa de cupru a fost observată în special în Danemarca şi Olanda la cereale, sfecla de zahăr şi anumite leguminoase cultivate pe soluri conţinînd turbă. În Bretania, a cărei soluri sînt formate în special din roci metamorfice s-a observat o carenţă de cupru la cereale şi în special la orz. Sulfatul de cupru în concentraţie de 0,5—1 g/l în cazul cerealelor şi în concentraţii de pînă la 40 g/l în cazul arborilor constituie modul cel mai simplu de lichidare a acestor carenţe.

— Carenţa de molibden destul de frecventă la vegetalele superioare la care acest metal este coenzima nitrat reductazei care intervine în utilizarea azotului din sol, se observă destul de frecvent la culturile de leguminoase (conopidă, pepene, spanac) şi la viţa de vie. Spre deosebire de alte microelemente asimilabile în mediu acid, molibdenul este asimilat de către plante şi în mediu neutru sau alcalin. Combaterea acestei carenţe se realizează prin stropirea plantelor cu o soluţie de molibdat de amoniu sau de sodiu. În general, prin administrarea unui kilogram de molibdat la hectar, se constată dispariţia acestei carenţe.

— Carenţa de bor identificată iniţial în Anglia la culturile de porumb a fost apoi identificată şi la culturile de tomate, sfecla de zahăr, lucernă, viţă de vie şi arbori fructiferi. Prin folosirea unei soluţii de pentaborat de sodiu de 1,5—2 g/l în cazul cerealelor şi de 20 g/l în cazul arborilor, se combate această carenţă care duce la o pierdere de recoltă de pînă la 30%.

Cercetările efectuate în diferite ţări au dus la concluzia că, culturile de plante necesită cantităţi diferite de microelemente pe care le extrag din sol creînd astfel un dezechilibru mineral. Introducerea arbitrară a microelementelor în sol nu este recomandabilă atît pentru evitarea unor cheltuieli inutile cît şi pentru faptul că existenţa lor în concentraţii mai mari decît necesare pot avea efecte toxice asupra culturilor sau asupra animalelor care consumă aceste culturi cum este cazul molibdenului.

În general, existența unei acidități în sol, defavorabilă asimilării elementelor nutritive majore, este favorabilă asimilării microelementelor, fapt ce trebuie să ducă la concluzia că folosirea unor amendamente calcaroase în soluri trebuie făcută cu mult discernămînt, ținînd seama de urmările insolubilizării microelementelor. Crearea unui dezechilibru mineral se observă și în cazul unor irigații intense pe anumite soluri.

O dată determinată precis carența unei culturi într-unul sau mai multe microelemente, se recomandă combaterea ei prin tratarea culturii cu compuși solubili ai microelementelor respective cu mai multă eficacitate decît tratarea solului, întrucît în această situație este posibilă transformarea rapidă a microelementului într-o formă neasimilabilă ca urmare a numeroaselor reacții de insolubilizare.

În ceea ce privește măsurile preventive de combaterea carenței de microelemente, acestea necesită observații îndelungate și cercetări minuțioase asupra solurilor și a recoltelor obținute în anii precedenți.

Experiența căpătată în ultimii ani prin folosirea în mod corect a microelementelor în agricultură a dus la concluzia că, utilizarea acestora în agricultura modernă constituie unul din factorii importanți în obținerea unor randamente optime. Cercetările axate pe forma cea mai potrivită de administrare a microelementelor trebuie considerate a fi abia la început, chimiștilor alături de pedologi, botaniștilor și agronomilor rămînîndu-le deschisă problema unor compuși ai microelementelor cu solubilizarea lentă în sol, care o dată administrate să asigure perioade îndelungate, un echilibru constant de microelemente sub formă asimilabilă.

★ ★ ★ ★

ÎNLOCUIREA MATERIALELOR CLASICE ÎN CONSTRUCȚIA INSTALAȚIILOR DE ELECTROLIZĂ CU MERCUR A SĂRII A CONSTITUIT ÎN PERMANENȚĂ O PREOCUPARE A CONSTRUCTORILOR ȘI ORGANIZAȚIILOR DE PROIECTARE

Astfel, printre rezultatele obținute în ultima vreme în acest domeniu se remarcă introducerea unor materiale noi în cele cinci secții clasice ale electrolizei, și anume: prepararea și purificarea saramurii, celulele, secția de clor, secția de sodă caustică și secția de hidrogen.

Poliesterii armați sînt folosiți pe scară mare în separatoarele care sînt incluse în secția de uscare cu acid sulfuric a clorului. La secția de sodă caustică s-au introdus conducte căptușite cu polipropilenă, care dau rezultate mult mai bune decît oțelul cauciucat sau oțelul placat cu nichel, permițînd transportul leșiei de la descompunerea amalgamului la rezervoare. Nu s-a reușit să se introducă acest ultim material și la căptușirea rezervoarelor.

La manipularea hipocloritului de sodiu se folosește, în afara conductelor de oțel cauciucate, și conducte de poliesteri.

Tipurile de rășini poliesterice utilizate sînt cele bazate pe policondensarea bisfenolului A cu acid fumaric.

ÎNCERCĂRILE FĂCUTE PE PLAN MONDIAL DE A SE VALORIFICA CÎT MAI COMPLET CENUȘILE DE PIRITĂ AU GĂSIT UN ECOU ȘI ÎN JAPONIA, UNDE ÎN CURSUL ACESTUI AN A INTRAT ÎN FUNCȚIUNE O INSTALAȚIE LA TOBATA

Metoda care este utilizată duce la un flux tehnologic destul de complicat, dar care poate amortiza costurile de producție în parte destul de ridicate prin recuperarea tuturor metalelor din cenușă cu un randament cît mai ridicat.

Materia primă o constituie un minereu complex de sulfuri de cupru, zinc și fier, la care se adaugă circa 20% cenușă de pirită și sulfat de fier. Pulpa care rezultă prin amestecarea cu apă a materiei prime mărunțite alimentează patru cuptoare de prăjire în pat fluidizat de tip Dorr-Oliver, care lucrează la o temperatură de circa 800°C. Gazul de prăjire cu circa 12—13% SO_2 trece printr-un cazan recuperator de căldură, un ciclon și un scruber, și apoi alimentează o instalație de acid sulfuric tip contact cu o capacitate de 1 000 t/zi de H_2SO_4 98%. În același timp, cenușa rezultată în cuptorul cu pat fluidizat, cît și cea separată în recuperatorul de căldură, ciclon și scruber, este colectată într-un răcitor tambur, răcită la circa 60°C și stropită cu o soluție de clorură de calciu. La ieșirea din răcitor, cenușa are o umiditate de 11—12% și un conținut de 3—4% $CaCl_2$.

În scopul îmbunătățirii uniformității și proprietăților suprafețelor peletelor, cenușa este trecută într-o scrie de buncăre de amestec, măcinată într-o moară cu bile și apoi granulată sub formă de sfere, care sînt trecute pe un uscător cu bandă, care lucrează la o temperatură de circa 200°C. În această fază, umiditatea granulelor se reduce la 1%. După ce sînt trecute pe o sită vibratoare pentru eliminarea prafului, granulele intră într-un cuptor rotativ, unde sînt încălzite la circa 1 100°C. Pe măsură ce materialul pătrunde în zona de temperaturi ridicate, clorurile de plumb, zinc și cupru se volatilizează, iar în jurul temperaturii de 1 000°C, sulfatul de calciu apărut se descompune, ajutînd sinterizarea și dînd peletelor duritatea necesară pentru prelucrare în furnalul înalt. Peletele de concentrat de fier sînt răcite la circa 100°C și apoi încărcate în vagoane și transportate la uzinele siderurgice.

Clorurile celorlalte metale neferoase și parțial clorura ferică părăsesc cuptorul rotativ, volatilizate la o temperatură de circa 350°C. Gazul este trecut prin camere desprăfuitoare, răcit și spălat cu apă, iar apele de spălare și răcire sînt trecute în decantoare, unde se separă un șlam conținînd aurul. Soluțiile clarificate, după tratare cu carbonat de sodiu, separă pe un filtru rotativ un precipitat de oxiclorură de bismut. Apele mume sînt tratate în continuare cu calcar, neutralizîndu-se în felul acesta restul de SO_3 sub formă de gips. Apele rezultate la filtrarea gipsului, prin reacție cu șpan de fier, separă. cementul de cupru (circa 70% Cu). Plumbul care a rămas în soluție, majoritatea separîndu-se cu aurul și argintul ca nămol bogat înaintea separării Bi, se recuperează prin tratarea apelor rezultate la operația de cementare cu sulfură de sodiu. În soluția finală se regăsesc doar fierul și zincul. Primul se recuperează sub formă de oxid hidratat ($Fe_2O_3 . H_2O$), prin tratarea apelor-mume cu calcar. După filtrarea nămolului de fier, tratarea cu var ($Ca(OH)_2$) permite recuperarea zincului.

Deși fluxul tehnologic este complicat și presupune manipularea unor volume mari de lichid, totuși rezultatele obținute într-o instalație industrială îndreptățesc ca în prezent să se privească cu optimism dezvoltarea acestui procedeu în viitor. Peletele de concentrat de fier pentru furnale conțin mai puțin de 0,05% arsen și 0,5% sulf. Pentru fiecare tonă de minereu se obține o tonă de abur.

Instalația pusă recent în funcțiune are o capacitate de 20 000 t/lună pelete, cu un conținut de 61—62% fier. Cantitatea de bismut care se recuperează este de 600 kg/lună, sub formă de oxiclorură de bismut (75% Bi). Se speră ca această cantitate să fie ridicată într-o perioadă de circa 2 t/lună.

Recuperarea zincului și fierului nu a fost transpusă încă pe scară industrială, ea făcînd încă obiectul unor cercetări în pilot.

Valoarea instalației, excluzînd valoarea terenului, se ridică la 4 200 000 dolari. Costurile de producție, raportate la 1 t de pelete (excluzînd amortizările, întreținerea etc.) au următoarele valori informative (în dolari):

— Pirită	8,33
— $CaCl_2$	1,00
— Combustibil	1,38
— Energie electrică	0,69
— Fier pentru cementare	0,28
— Hidroxid de calciu	0,06
— Manoperă	0,22
— Diverse	0,48
Total	12,44

Cercetările care au dus la proiectarea instalației industriale au fost începute în anul 1958.

UNUL DINTRE CELE MAI AVANSATE SISTEME DE OPTIMIZARE PENTRU CONDUCEREA UNEI INSTALAȚII DE PIROLIZĂ A FOST ADOPTAT ÎN ANGLIA LA O CAPACITATE DE 200 000 T/AN ETILENĂ DIN FRACȚIUNI LICHIDE PETROLIERE

Instalația care utilizează un calculator de tip TRW 330 optimizează 28 de parametri (de exemplu, debitul de alimentare a reactorului) în funcție de 100 de parametri condiționali (de exemplu, puterea disponibilă pentru un anumit compresor), astfel încît să se obțină maximum de beneficiu din producția de etilenă și subproduse.

Numeroase traductoare automate incluzînd analizoare pe flux compară caracteristicile efluenților reactorului cu datele de program, orice nepotrivire fiind corectată imediat.

Exploatarea prin optimizare a instalației a permis ca beneficiile să crească cu 2—3%, ceea ce constituie o certitudine că utilajele constituind sistemul de optimi-

zare să se amortizeze în 2—3 ani. Programarea este astfel făcută ca parametrii să fie ajustați după calitatea materiei prime, ceea ce duce la o variație corespunzătoare în raporturile în care se obțin produsele secundare, fiecare contribuind cu valori diferite la efectul economic total.

★

ÎNTRE FIBRELE DE PROVENIENȚĂ ANORGANICĂ, FIBRELE DE CARBON SÎNT MULT SUPERIOARE CELOR OBȚINUTE PE BAZĂ DE AZBEST, CUARȚ SAU ALTE MATERIALE CERAMICE

În ultimul timp, șansele de a se obține un material cu proprietăți superioare au crescut datorită realizării unui nou procedeu de fabricare. Metoda folosită se bazează pe tratarea prealabilă a celulozei, care ulterior se pirolizează pentru a produce fibra. Tratamentul preliminar este un mod recunoscut de a influența descompunerea termică și de a mări randamentul în fibra de carbon.

Cercetările întreprinse de Academia de Științe a R. S. Bieloruse (U.R.S.S.) au dus la următorul proces tehnologic:

— Celuloza este oxidată cu oxizi de azot pentru a forma acid polianhidrouronic.

— Acidul este convertit în sarea metalică de aluminiu sau bariu, prin schimbători de ioni în soluție.

— Produsul este apoi pirolizat în atmosferă de gaz inert, treptat, pînă la atingerea temperaturii de circa 750°C. Produsul poate fi prelucrat în fire, fibre sau țesătură.

Studiile comparative au arătat că în cazul pirolizei unei celuloze brute netratate se obțin randamente de 10%, față de 34% cît se obțin în cazul unui pretratament. Produsul netratat încălzit în vid la circa 1 200°C își pierde forma, pe cînd cel tratat își păstrează toate proprietățile, inclusiv rezistența la îndoire și rezistența la alungire, care este de douătrei ori mai mare.

Fibrele de carbon se utilizează ca agent de umplutură în materiale plastice, pentru a le conferi proprietăți de izolare și refractare, cît și tehnica rachetelor.

★

UN PROCEDEU CARE FACE OBIECTUL UNUI PATENT S-A APLICAT LA UNA DINTRE MARILE UZINE PETROCHIMICE PENTRU PURIFICAREA APELOR REZIDUALE DE ULEI

După cum se cunoaște, „călirea" gazelor brute de la piroliza fracțiunilor gazoase sau lichide se face prin injectarea de apă, care produce o primă răcire preliminară. Contactul acestei ape cu uleiurile grele din gazele brute cracate duce la formarea unei emulsii foarte stabile, care creează dificultăți ulterioare la deversarea ei. De menționat faptul că instalațiile convenționale de tratare a apei nu dau rezultat în această situație, deoarece emulsia este greu de spart.

Această dificultate a fost ocolită prin realizarea unei instalații, care tratează apă brută cu un conținut de 1 000 pînă la 10 000 p.p.m. ulei, prin extracție selectivă cu fracțiunea de fund a coloanei de debutanizare. Amestecul rezultat de la fundul coloanei de debutanizare, care conține benzen, xileni, toluen, butan și pentani, acționează ca un solvent selectiv asupra uleiurilor, permițînd separarea acestora într-un turn și deversarea ulterioară a apei clarificate după filtrare printr-un filtru de nisip.

Conținutul de ulei în apa tratată se reduce la 20—50 p.p.m.

★

DESULFURAREA COCSULUI DE PETROL ȘI A CĂRBUNILOR S-A REALIZAT RECENT ÎNTR-O INSTALAȚIE CARE UTILIZEAZĂ CA REACTIV DE BAZĂ NUMAI SODA CAUSTICĂ

După mărunțirea materialului (cocs sau cărbune) la anumite dimensiuni, se amestecă în proporție de 5% față de greutatea lui cu sodă caustică sub formă de soluție de 30% și se trece într-o instalație în două trepte, care funcționează pe principiul patului fluidizat. În prima treaptă se preîncălzește amestecul și se recuperează parțial sarea de sodiu, temperatura menținîndu-se în jurul a 450°C, peste temperatura de fierbere a sulfului elementar. Gazele de aici sînt trecute mai întîi printr-un ciclon și apoi la un condensator de sulf. Treapta a doua de fluidizare, amplasată sub prima, funcționează la o temperatură de circa 700—800°C, cu un timp de ședere de 30—40 min. În continuare, sub cea de-a doua treaptă se află o cameră pentru răcirea cărbunelui desulfurat și preîncălzirea aburului pentru prima și a doua treaptă de fluidizare. Sulful se îndepărtează ca sulf elementar și hidrogen sulfurat.

O instalație cu o capacitate de 2 500 t/zi de cărbune desulfurat se estimează la 5 000 000 dolari, iar costurile de exploatare se estimează la 2 dolari/t. Astfel din sulful total se elimină circa 50—80%.

★ ★ ★ ★

Uniunea Sovietică a prevăzut dublarea conductei ce transportă petrol din Siberia în Ungaria. Aceasta va fi paralelă cu prima, și va avea o capacitate anuală de 5—5,5 mil. t fiind prevăzut să coste 835 mil. dolari.

★

În Polonia, la sfîrșitul anului 1968, va intra în funcțiune o instalație care va produce 30 000 t/an tripolifosfat de sodiu. Procedeul pus la punct într-o instalație-pilot de 1 000 t/an, folosește ca materie primă, acidul fosforic electrotermic și sodă calcinată, avînd ca element original evaporatorul. Produsul finit obținut pe această cale conține 57,5% P_2O_5 total, 94% $Na_5P_3O_{10}$ și 4% $Na_4P_2O_7$.

★

Un procedeu privind deshidratarea în strat fluidizat a soluției de sulfat de amoniu subprodus la fabricarea caprolactamei, a fost pus la punct în U.R.S.S. într-o instalație-pilot. Conținutul de 10 g/l substanțe organice, deranjează într-o oarecare măsură cristalizarea. Umiditatea produsului scade la 0,1—0,3%, cantitatea de praf reprezentînd 5—10% din total.

★

O nouă secție de conversie pentru 100 t/zi NH_3 a fost proiectată și realizată în Polonia pentru fabrica de la Tarnow la 1 000 t/zi NH_3. Inițial, ca materie primă s-a folosit gazele de la cocserie, dar începînd din anul 1965 treptat acestea au început a fi înlocuite cu gaze naturale.

★

La Sofia a fost semnat recent un contract privind construirea la Povelianovo — Varna, a unui complex ce va produce 1 000 000 t/an îngrășăminte complexe, unul din cele mai mari din lume. Instalațiile vor fi furnizate de același grup de firme care au realizat și uzina de îngrășăminte cu azot de la Vratza. Producția zilnică prevăzută este următoarea: 630 t NH_3, 3 000 t NPK 1100 t HNO_3 și 1 055 t superfosfat triplu.

★

În Ungaria a fost brevetat și aplicat industrial, în uzina de la Pet, un nou procedeu privind extracția argonului. Acesta permite obținerea unui produs de puritate 99,995% și utilizează ca materie primă gazele reziduale de la sinteza amoniacului. În anul 1967, peste 7 000 m^3 argon au fost recuperați prin această metodă.

★

Două noi fabrici de îngrășăminte vor fi construite în cadrul complexului de la Lovosice — Boemia. Una din ele va produce îngrășăminte complexe denumite N — P — K prin atac nitric și separarea $CaNO_3 \cdot 4H_2O$ prin răcire cu benzină, după un procedeu cehoslovac.

★

Necesarul de îngrășăminte al Statelor Unite în anul 1967—1968 se apreciază a fi de 16 000 000 t de substanță activă, din care 7 164 000 t de azot, 4 948 000 t de P_2O_5 și 3 848 000 t de K_2O.

Capacitatea de producție de amoniac anhidru la 1 ianuarie 1968 a fost de 16 586 000 t și se prevede a ajunge la 20 031 000 t pînă în anul 1970, prin darea în funcțiune a unor unități cu capacitate peste 1 000 t/zi. Producția de azotat de amoniu la aceeași dată a fost de 7 300 000 t, din care 56% sub formă solidă, iar 44% ca soluție.

Ureea s-a obținut în cantitate de 3 573 000 t, iar pînă la sfîrșitul anului 1969 va mai crește cu 980 000 t, prin intrarea în funcțiune a trei mari unități.

Pentru îngrășămintele cu fosfor, la aceeași dată, producția a fost de 2 000 000 t de P_2O_5 ca superfosfat simplu, 2 400 000 t de P_2O_5

ca superfosfat concentrat şi 3 400 000 t de P_2O_5 ca fosfaţi de amoniu. Pentru acidul fosforic de cale umedă capacitatea de producţie este de 3 400 000 t de P_2O_5 şi va ajunge la 6 500 000 t de P_2O_5 la sfîrşitul anului 1969.

★

Firma Wellman-Lord a construit în S.U.A., în localitatea Tunis, Carolina de Nord, prima fabrică de îngrăşăminte care foloseşte procedeul Norsk-Hydro. Întregul complex va costa 32 milioane de dolari şi fabrica este prima din S.U.A. care nu utilizează acid sulfuric şi fosforic la fabricarea îngrăşămintelor N—P—K. Darea în funcţiune este prevăzută pentru septembrie anul 1969, capacitatea de producţie fiind de 950 t/zi, 15—15—15 cu 60% din P_2O_5 sub formă solubilă în apă.

★

În S.U.A., la Haverhill-Ohio, au început construcţiile pentru realizarea unei mari uzine de fenol. Bazată pe procedeul care foloseşte ca intermediar cumenul, instalaţia va avea o capacitate anuală de 90 000 t de fenol şi 54 000 t de acetonă, rezultată ca subprodus, şi va fi gata în anul 1969.

★

La Porto-Vesme — Sardinia a început construirea unei mari unităţi industriale, care va produce anual 600 000 t de aluminiu. Materia primă o constituie bauxita din cele mai mari depozite din lume de la Weipa. Darea în funcţiune este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1971.

★

O instalaţie pentru obţinerea produselor aromatice prin extracţie cu solvenţi cu capacitate de 130 000 t/an a fost dată în funcţiune în localitatea Feyzin-Franţa. Aceasta este prima unitate industrială care aplică procedeul care utilizează ca solvent dimetilbioxidul de sulf (DMSO).

★

Un nou procedeu pentru obţinerea acidului fosforic cu 45% P_2O_5 şi un randament de fabricaţie de 97% a fost pus la punct în comun de o firmă din S.U.A. şi alta în Japonia. Cîte o instalaţie industrială după noul procedeu este în curs de realizare în fiecare din aceste ţări.

★

Prima fabrică care va produce anual 10 000 t de oxid de etilenă şi 9 000 t de glicol a fost dată în funcţiune la Burgas-Bulgaria. Aceasta a fost realizată în cooperare cu o firmă vest-germană şi alta din Austria.

★

În Olanda, lîngă Amsterdam a început construirea unei fabrici care va produce anual 60 000 t de bisulfură de carbon. Costul instalaţiilor va fi de 2 300 000 lire.

★

Un acord a fost semnat de curînd între Întreprinderea de comerţ exterior a Ungariei Chemokomplex Co privind cedarea Know-howului pentru obţinerea sorbitolului, şi o firmă din Olanda. Procedeul se aplică industrial de mai mulţi ani, la Pét, într-o instalaţie cu o capacitate de 1 000 t/an. Compania olandeză este interesată la fabricarea acestui produs ca urmare a extinderii utilizării lui, de exemplu la obţinerea vitaminei C, ca stabilizator în cosmetică, în industria farmaceutică, hîrtie şi pielărie.

★

Trei fabrici de îngrăşăminte compuse avînd fiecare o capacitate de 200 000 t/an şi patru fabrici de superfosfat simplu, însumînd o producţie anuală de 700 000 t, vor fi construite în U.R.S.S. în colaborare cu Întreprinderea poloneză CEKOP.
Materia primă necesară acestor unităţi o formează roca fosfatică din Estonia, descoperită de curînd.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea acidului fosforic pe cale umedă prin metoda cu dihidrat a fost pus la punct în S.U.A. într-o instalaţie cu o capacitate de 60 t de P_2O_5/zi, care a funcţionat timp de 18 luni în paralel cu una de aceeaşi capacitate, după tehnologia obişnuită. O instalaţie industrială care va produce 240 t/zi de P_2O_5 este în construcţie, urmînd să intre în funcţiune în anul 1968.
Nu au fost publicate date în legătură cu tehnologia, dar se ştie că este mult mai economică. Astfel, la măcinare costurile se reduc cu 60%, iar la filtrare cu 20—25%. Ca materie primă s-a folosit roca de Florida, Maroc şi Kola. O serie de firme din S.U.A., Japonia negociază cu firma Kellogg, deţinătoarea brevetului.

★

Datele stabilite într-o instalaţie industrială la Xenia—Ohio privind recuperarea fosforului din apele reziduale au arătat că, aplicînd un procedeu combinat chimic — biologic, randamentul este de 90—95%, iar preţul de cost este mai mic de 5 cenţi pentru 3,78 t de apă tratată. Această metodă este cu mult mai ieftină decît cea aplicată de firma Dow, care utilizează în acest scop polielectroliţi. La acelaşi randament, preţul de cost ajunge la 15 dolari pentru 3 780 t.

★

În Anglia a început fabricarea industrială a anhidridei trifluoracetice, produs utilizat din ce în ce mai mult ca agent de esterificare, în special pentru alcoolii sensibili la condiţiile de reacţie. Pentru acizii şi alcoolii simplii, reacţia de esterificare este spontană şi nu necesită căldură. Această metodă poate fi folosită la esterificarea acizilor alifatici şi aromatici, precum şi la acetilarea şi benzolarea polizaharidelor, în vederea obţinerii poliesterilor.
De asemenea, anhidrida trifloracetică este utilizată pentru autoesterificarea acizilor hidroxilici, la prepararea esterilor acrilici ai alcoolilor, care în mod obişnuit se polimerizează în prezenţa acizilor puternici.

★

Cea de-a treia mare firmă producătoare de magneziu din S.U.A. va da în funcţiune în anul 1969 o nouă fabrică la Tulsa (Okla), care va produce anual 30 000 t de magneziu. Se va aplica un procedeu de electroliză, iar ca materie primă se va folosi saramura extrasă din regiune.

★

La Delfzijl în Olanda, în cadrul unui mare combinat, este în construcţie o fabrică pentru obţinerea sodei caustice şi a clorului prin electroliză. Uzina va produce la început 70 000 t de clor, urmînd ca ulterior capacitatea să se dubleze. Darea în funcţiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1969.
Clorul rezultat va fi folosit la obţinerea unor compuşi cloruraţi, cum ar fi: clorura de metilen, cloroform, percloretilenă, tetraclorură de carbon, care se vor produce anual în cantitate totală de 40 000 t.

★

Producţia italiană de anhidridă ftalică a crescut de la 11 600 t în anul 1955 la 38 000 în anul 1960 şi 74 000 t în anul 1966. Pentru anul 1968 este prevăzut să se fabrice 110 000 t.
Cea mai mare capacitate de producţie se realizează în fabrica de la Cengio, după un procedeu de oxidare a naftalinei în pat fluidizat.

★

O firmă finlandeză construieşte în Canada, la Huntsville, o uzină pentru obţinerea ţevilor din polietilenă, avînd un diametru care poate atinge un metru. Ca materie primă se utilizează polietilena ce rezistă la o presiune internă mai mare de 10 kg şi poate atinge chiar 16 kg/cm^2. Noua instalaţie este, în ceea ce priveşte dimensiunea ţevilor, una din cea mai mare din lume. În S.U.A., acestea sînt din clorură de polivinil sau din polietilenă, dar nu depăşesc 45 cm.

★

Prima fabrică din lume privind producerea industrială a polimerului metilpentan, un nou tip de material plastic, a fost dată în funcţiune în Anglia la Wilton, după un procedeu pus la punct de ICI. Capacitatea de producţie este de 2 000 t/an, şi va costa 75.6 $ libra.
Produsul cunoscut sub denumirea de TPX are un punct de topire ridicat (peste 240°C), un grad mare de transparenţă şi greutate specifică scăzută (0,83). Este rezistent la atacul substanţelor chimice şi prezintă proprietăţi chimice excelente. Produsul interesează o serie de ţări, ca: S.U.A., Republica Federală a Germaniei care au început deja să-l importe.

★

O fabrică care va produce anual 300 000 t de amoniac se construieşte în Republica Federală a Germaniei, de către firma Uhde. Costul instalaţiei, ingineria şi punerea în funcţiune prevăzută pentru jumătatea anului 1970 vor costa 20 000 000 DM. Ca materie primă se va folosi gazul natural de la Castrop-Rauxel, iar procedeul este cel ICI de refor-

Tabela 1

	Norsk Hydro	Uhde	DSM
Materii prime	15,1	16,9	13,0
Scăzut NH_4NO_3 recuperat	7,2	7,8	—
	7,9	9,1	13,0
Utilităţi	1,1	1,4	1,0
Manoperă, întreţinere	1,1	1,9	0,7
Însăcuire şi transport	4,0	4,0	4,0
Amortizare şi profit (15%)	1,4	2,5	0,7
Total preţ cost	15,5	18,9	19,4

mare cu vapori de la fabricarea caprolactamei.
În tabela 1 se prezintă preţul de cost, lire/t produs N—P, realizat în instalaţii de 330 000 t/zi.

★

Un contract a fost semnat de curînd între Întreprinderea bulgară de stat Technoimport şi Stamicarbon privind construirea în cadrul complexului chimic de la Varna a unei fabrici de îngrăşăminte N—P—K după procedeul DSM. Capacitatea de producţie va fi de 825 000 t/an, cea mai mare din lume care lucrează după această metodă şi urmează a intra în funcţiune în decurs de doi ani.

★

Firma Chemical Construction (Chemico) a contractat transmiterea documentaţiei tehnologice pentru o instalaţie de amoniac, de 1 100 t/zi, care urmează a fi construită pentru concernul MITSUBISHI la Kurosaki—Japonia.
Instalaţia proiectată cuprinde o singură linie de fabricaţie cu compresor centrifugal pentru a reduce la minimum investiţia capitală şi cheltuielile fixe. Se va folosi reformarea benzinei grele şi o presiune de peste 210 kg/cm² în circuitul de sinteză. Drept combustibil pentru procesul de reformare a benzinei grele în noua instalaţie de amoniac se va folosi surplusul de gaze de cocserie de la alte instalaţii din cadrul complexului Kurosaki.
Odată completată, această instalaţie de mare capacitate va înlocui instalaţia de 465 t existentă. Cea mai mare parte a noii producţii va fi folosită pentru fabricarea caprolactamei, acrilonitrilului şi altor derivaţi amoniacali pentru care există o mare cerere.
Numai o treime din cantitatea de amoniac obţinută este prevăzută pentru a fi folosită la fabricarea îngrăşămintelor.
Pînă în prezent, această firmă a proiectat 108 instalaţii de amoniac care reprezintă aproximativ 20% din producţia mondială de amoniac.

★ ★ ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ★ ★

Uzina chimică „Azur" — Timişoara realizează o producţie anuală de peste o jumătate de miliard de lei, într-o varietate de 600 de produse şi sortimente: lacuri şi vopsele pe bază de ulei (Linoxin), de nitroceluloză (Novolin) şi de răşini sintetice, detergenţi de tip Perlan, Far şi Trial, produse tensioactive pentru industria textilă şi de pielărie, săruri anorganice şi pămînturi colorate de tipul ultramarin, verde de crom, albastru de fier, galben de crom, sulfat de sodiu, precum şi săpunuri de toaletă, rufe etc. Pe baza cercetărilor efectuate, în uzină s-au creat detergenţii Perlan alb şi Perlan albastru, Far, Trial, gudronul roşu şi oxidul cu uscare la infra şi cuptor, săpunul de toaletă Pigmalion, săpunul alb Gospodina şi lacul de parchet Palux.
O atenţie deosebită acordă colectivul uzinei îmbunătăţirii continue a proceselor de fabricaţie. Prin modernizarea tehnologiei de polimerizare a uleiului de in sub acţiunea catalitică a bioxidului de sulf, timpul de fabricaţie s-a redus de la circa 18 ore şarja la 10—12 ore. De asemenea, în urma modernizării tehnologiei de fabricare a acvafilului — materie primă pentru industria textilă — capacitatea de producţie a sporit cu circa 300 t/an. Modificările aduse instalaţiilor din secţia de nitrolacuri au contribuit la ridicarea capacităţii productive de la 5 000 t/an, cît prevedea proiectul, la 6 500 t/an.
În cadrul acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii au fost întocmite numeroase studii, care se află în curs de aplicare, cu însemnate efecte economice. De exemplu, în urma specializării sectorului de lacuri, uzina a reuşit să sporească producţia de emailuri alchidice, cu uscarea la aer, ceea ce echivalează în anul 1968 cu o producţie suplimentară de peste 10 mil. de lei.

★

La Combinatul chimic — Borzeşti a început fabricarea unui produs fitofarmaceutic numit Pinetox. Datorită toxicităţii reduse faţă de albine, noul insecticid poate fi administrat şi pe timpul înfloririi în legumicultură şi pomicultură. Fabricarea Pinetox-ului va permite valorificarea unor subproduse, rezultate din prepararea celulozei, care pînă acum nu aveau întrebuinţări.

★

Acum 20 de ani la Fabrica „Terapia" din Cluj s-au pus bazele unei producţii moderne de gluconat de calciu. Ulterior, fabrica s-a dezvoltat simţitor, astfel încît în anul 1955 producţia globală realizată a fost cu 402,8% mai mare ca în 1949. În acest timp aici s-au construit secţia de piloţi şi pavilionul de sinteză organică a medicamentelor.
Din anul 1955 şi pînă în prezent fabrica s-a dezvoltat considerabil, astfel încît aici se realizează o gamă de 134 de produse într-o sortimentaţie de mii de preparate. Numai producţia suplimentară obţinută în cinci luni în anul 1968 depăşeşte întreaga producţie anuală realizată aici în urmă cu 20 de ani. Aceasta se datoreşte punerii în funcţiune a noi obiective şi sporirii producţiei celor existente. La cloramfenicol, de pildă, faţă de 6 t, capacitatea proiectată, se ajunge la 12 t. Datorită calităţii lor ridicate, 22% din produsele medicamentoase fabricate la „Terapia" sînt exportate.
Pentru viitor se preconizează în continuare dezvoltarea şi modernizarea fabricii. Este în curs de construcţie o secţie de pantotenat de calciu.

★

Cercetătorii Combinatului chimico-metalurgic din Baia Mare au obţinut în ultimul timp rezultate bune în direcţia îmbunătăţirii tehnologiilor, sporirii randamentului instalaţiilor, lărgirii gamei de produse. La secţia oxizi de plumb şi laminate, de pildă, studiile şi cercetările efectuate au permis să se mărească capacitatea secţiei cu circa 50%, fără a fi nevoie de nici un fel de investiţii, doar prin îmbunătăţirea regimului tehnologic. În secţia de cupru electrolitic, cercetătorii combinatului au determinat condiţiile tehnologice optime pentru creşterea randamentelor de extracţie metalurgică şi de curent electric, fiind în curs experimentări care să ducă la îmbunătăţirea calităţii produsului finit. Cercetarea uzinală s-a ocupat, de asemenea, de îmbunătăţirea calitativă a pămînturilor decolorante, în sensul reducerii aciditătii acestora de la 0,4% la sub 0,1%. În colaborare cu Institutul de cercetări şi proiectări pentru metalurgie neferoasă şi a metalelor rare (I.M.N.R.) şi cu Centrul de cercetări pentru minereuri neferoase din Baia Mare, cercetătorii combinatului se ocupă de găsirea unor noi reactivi în stabilirea procedeelor optime — de prelucrare şi extracţie metalurgică pentru valorificarea cuprului din zgurele metalurgice. Considerente preliminare duc la economii anuale de peste 4,7 mil de lei, la recuperarea unei importante cantităţi de metal.

★

La Combinatul chimic — Borzeşti se fabrică importante cantităţi de produse fitofarmaceutice, urmărindu-se totodată îmbogăţirea gamei de sortimente.
Eficacitatea acestora în combaterea insectelor dăunătoare, a ciupercilor patogene şi a buruienilor în diferite culturi este determinată şi în laboratorul din cadrul serviciului de cercetări.
Aici continuă şi în acest an lucrări privind studiul acţiunii biologice a produselor

fitofarmaceutice sintetizate pe linie de cercetare și controlul biologic al producției unor produse cum sînt; Detox 5, Heclotox 3% Ierbicid 2,4 D...
În colaborare cu laboratorul de protecția plantelor al Stațiunii experimentale agricole — Podul Iloaie și a Stațiunii experimentale horticole — Iași, sînt efectuate — cu participarea specialiștilor din combinat — studii asupra eficacității biologice a pentaclornitrobenzenului în agricultură și a amestecurilor de pentaclorbenzen, Lindan etc.

★

Planul de producție pe anul 1968 în ramura metalurgiei neferoase include, față de nivelurile prevăzute în anii 1966—1970, sarcini sporite la principalii indicatori. Sporul producției globale de 275 mil de lei se va realiza prin depășirea nivelurilor prevăzute în special la producția de alumină, aluminiu, cît și a metalelor neferoase grele, plumb, zinc și cupru. Prevederea acestui important spor de producție are la bază realizările anului 1967, cînd producția globală planificată a fost depășită cu 5,1%, iar planul de investiții a fost îndeplinit integral, asigurîndu-se devansarea punerii în funcțiune a cîtorva obiective principale de la uzinele de alumină și aluminiu.
Prin asimilarea tehnologiilor moderne introduse ca urmare a investițiilor realizate în ultimii ani, prin realizarea parametrilor tehnico-economici prevăzuți în proiecte, producția globală în ramura metalurgiei neferoase va fi depășită în cincinal cu circa 900 mil de lei.
La Uzina de alumină din Oradea, pe baza unei analize tehnice s-a ajuns la concluzia că actuala capacitate de producție poate să crească cu circa 11%. Colectivul acestei uzine a elaborat documentația tehnică pentru această creștere de producție, ce face posibilă producerea a circa 45 000 t de alumină peste prevederile cincinalului. Măsura este în curs de realizare și încă din acest an uzina va începe să producă alumină la capacitatea arătată, asigurîndu-se astfel depășirea planului de producție pe anul 1968.
La Uzina de aluminiu din Slatina se desfășoară în prezent lucrări de amplificare a capacităților de producție la secțiile de electroliză existente, lucrări care în final vor duce la o creștere a producției pe fiecare secție de circa 2 000t de aluminiu/an. Studiul prevede folosirea rațională a rezervei de tensiune de la secția de redresare, fără nici o lucrare suplimentară, la secțiile turnătorie și fabrica de anozi. Sporul de producție globală ce se va realiza în cincinal cu începere din acest an, prin aplicarea acestor măsuri, este de circa 200 mil de lei. Eficiența economică a acestor acțiuni poate fi exprimată și prin aportul de valută ce se va realiza la exportul suplimentar al celor circa 13 000t de aluminiu care se produc în plus.

★

După doi ani de la punerea în funcțiune a primelor capacități, la Combinatul de îngrășăminte azotoase din Tîrgu-Mureș au început să producă unitățile prevăzute în etapa a doua de dezvoltare: fabricile de amoniac și acid azotic și instalațiile de lărgire a producției de azotat de amoniu. Noile capacități, bazate pe o tehnologie modernă, asigură triplarea producției de azotat de amoniu, a combinatului — de la 150 000 t la 450 000 t/an. Întreaga producție de îngrășăminte a Fabricii de azotat de amoniu este neaglomerabilă, avînd caracteristici similare produselor de pe piața mondială.
Lucrările de dezvoltare a combinatului au cerut mari eforturi din partea constructorilor și montorilor. La construirea turnurilor de granulare, de exemplu, s-a adoptat o soluție originală, care a redus la jumătate durata prevăzută inițial.
Fabricile din etapa a doua se deosebesc substanțial de cele din prima etapă. Ele au un randament sporit și sînt concentrate pe o suprafață mai mică. În timp ce unitățile din cadrul primei etape se întind pe circa 24 ha, cele din etapa a doua ocupă numai 7 ha. În prima etapă s-au folosit 12 000 t de utilaje și instalații, pe cînd în etapa a doua — numai 5 000 t.

★

Datorită măsurilor luate la Combinatul petrochimic—Ploiești, calitatea produsului etilenglicol s-a îmbunătățit considerabil, astfel încît în prezent mai bine de 82% din totalul producției se livrează pe piețele externe. De altfel, în cadrul combinatului ponderea la export o au produsele cu un grad superior de prelucrare: polietilenă, anhidridă, glicoli și altele. Prin scurtarea perioadei de probe tehnologice la instalațiile Fabricii de fenolacetonă, în anul 1968 se vor livra în plus la export 500 t de fenol și 300 t de acetonă. Se prevede ca în anul 1968 să se livreze în plus la export produse în valoare de 24 500 000 de lei.

★

La Combinatul chimic din Rîmnicu-Vîlcea a intrat în funcțiune primul și cel mai mare obiectiv — Fabrica de produse clorosodice, cu o capacitate anuală de 60 000 t de sodă caustică, 14 000 t de clor lichid și altele, ale cărei procese tehnologice sînt complet automatizate. Au intrat, de asemenea, în funcțiune o serie de instalații utilitare ale combinatului: priza de apă pe rîul Olt, cu o capacitate de 4,8 m^3 pe secundă, instalațiile pentru prepararea și răcirea apei necesare proceselor tehnologice și altele.

★

La Combinatul petrochimic — Ploiești a început să producă una din cele mai moderne fabrici din țară pentru obținerea fenolului și a acetonei. Ca urmare a lucrărilor de calitate efectuate de constructorii Intreprinderii „Șantiere-construcții-montaj" — Brazi și a nivelului de pregătire a operatorilor care supraveghează instalațiile, perioada probelor tehnologice a fost redusă de la 4 luni la numai două luni și jumătate. O dată cu atingerea capacității proiectate, noua unitate va putea realiza anual 25 000 t de fenol și 15 000 t de acetonă, avînd o calitate asemănătoare cu produsele de acest fel realizate de firme din străinătate cu renume. Materia primă pentru noua unitate — benzenul și propilena — este asigurată prin conducte de la Rafinăria— Brazi și de o altă fabrică a combinatului, iar procesul tehnologic este complet automatizat.

★

Specialiștii Uzinei de alumină din Oradea, în colaborare cu cei de la Institutul de metale neferoase și rare, au adus o nouă îmbunătățire tehnologiei de fabricare a aluminei. Perfecționarea constă în mărirea concentrației soluției de aluminat de sodiu. Ea are ca urmare creșterea productivității instalației de descompunere cu circa 5 t în 24 de ore și reducerea consumului de abur, la faza de evaporare, cu 0,5 t la fiecare tonă de aluminat.

★

La Fabrica de produse chimice „Sinteza" din Oradea a fost experimentat și pus la punct un nou proces tehnologic de fabricație a clorurii de metil și clorurii de etil. Este vorba despre înlocuirea procesului de fabricație discontinuu cu un nou proces continuu.
Noul procedeu asigură în primul rînd condiții îmbunătățite de lucru pentru muncitorii din aceste secții, ei neluînd contact cu substanțele toxice pe parcursul procesului de fabricație. În același timp se asigură o folosire mai rațională a spațiului de producție și se elimină pierderile de materie primă cu circa 10%. Anual se vor obține economii în valoare de peste 50 000 de lei, în timp ce productivitatea muncii va crește cu circa 25%.

★

Specialiștii Uzinei de aluminiu — Slatina au pus la punct o serie de studii și experimentări legate de ridicarea calității anozilor prin mărirea conținutului de smoală. De asemenea, s-a modificat și forma anozilor. Aceste realizări au asigurat îmbunătățirea comportării anozilor la cuvele de electroliză și au creat condiții, la experimentare, pentru prelungirea ciclului de folosire a acestora.
Menținînd constantă calitatea anozilor, în curînd se va putea trece la noul ciclu de schimbare a anozilor în două hale de electroliză. Aceasta va avea ca rezultat o scădere de circa 18 kg a consumului specific de anozi pe tona de aluminiu electrolitic.
De asemenea, în seriile de electroliză existente s-a început montarea unor noi cuve. Aceste extinderi se vor materializa într-un spor de circa 2 000 t de aluminiu anual pe fiecare hală, iar prin utilizarea mai judicioasă a stației de redresare a curentului electric și a capacității turnătoriei productivitatea muncii va crește cu 8%.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136–402–13, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8.
Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133–135, București.

Index 43404

uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric

NĂVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

FABRICA DE PRODUSE CHIM

Sinteza

Oradea, str. Chimiei nr. 3–7.

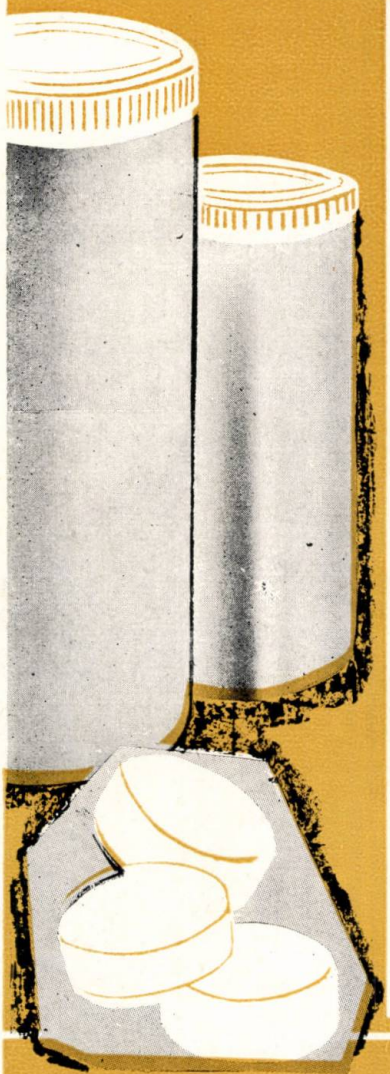
PRODUCE și LIVREAZĂ:

Acid salicilic tehnic calitatea I
Acid salicilic tehnic calitate superioară
Acid salicilic farmaceutic
Carbetox (insecticid organofosforic de tip malathion)
Acid benzoic tehnic
Acid benzoic tehnic superior
Acid benzoic farmaceutic
Benzoat de sodiu alimentar (conservant)
Benzoat de sodiu farmaceutic
Clorură de etil tehnică
Clorură de etil farmaceutică
Clorură de metil
Bromură de etil tehnică
Bromură de metil tehnică lichefiată
Acid acetilsalicilic
Butoaie
din hîrtie și carton, cu capace și funduri
din mucava
— capacitatea: 5; 25; 27; 5; 40; 70 și 80 dm^3
din hîrtie înfășurată cu capac și funduri
din PFL, cu închidere patent
capacitate: 25 dm^3

MEDICAMENTE

UMB

BUCUREȘTI



UZINA DE MEDICAMENTE

BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea 246

Produce:

GRISEOFULVIN — Flacoane de 20 ml cu 60 de comprimate

Proprietăți fungistatice față de numeroase varietăți de tricofiton, epidermofiton. Se administrează per os.

PIRAZINAMIDA — Flacoane cu 20 de comprimate

Este un produs tuberculostatic de sinteză, cu acțiune rapidă dar de scurtă durată, dată fiind apariția precoce a rezistenței.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 de comprimate
0,025

Are acțiuni fiziologice multiple:
— Acțiune simpatică și parasimpatică.
— Acțiune cardiovasculară.
— Acțiune periferică.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 de comprimate
0,002

— Acțiune antihistaminică.
— Acțiune anestezică locală.
— Acțiune centrală.

POLIMIXIN „B" — Flacoane a 12 de comprimate
sulfat

Administrată per os, polimixina este bine suportată, efectele secundare fiind de mică importanță, ceea ce se explică prin faptul că substanța nu se resoarbe din traiectul digestiv. La administrarea parenterală substanța nu pătrunde în cavitățile seroase și este eliminată la nivelul renal 60%

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

- extracția acizilor grași din uleiurile animale și vegetale.
- separarea și recuperarea etenei din amestecul etenă, etan, metan și hidrogen.
- extragerea sulfohalogenurilor obținute prin tratarea hidrocarburilor alifatice cu SO_2 și halogen.
- extracția ligninei din lemn.
- separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice.

ACETONITRIL 99%

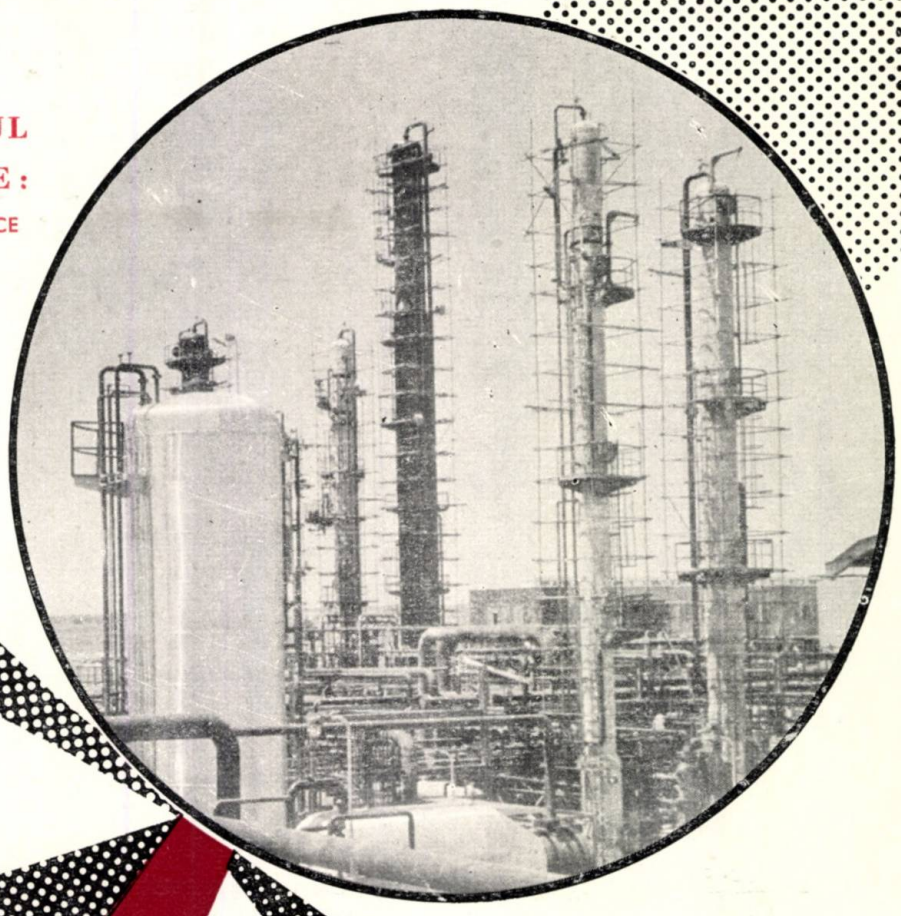
poate fi folosit la efectuarea următoarelor operații :

- extracția acizilor naftenici din fracțiunile petroliere.
- separarea 1,3-butadienei de butenă.
- separarea azeotropă a hidrocarburilor aromatice de cele nearomatice.
- îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- stabilizator al cifrei octanice.
- depozitarea acetilenei în soluții sub presiune.
- materia primă pentru obținerea triclor acetonitrilului (insecticidul Tritox), a acetamidei etc.

Informații cu privire la utilizări, caracteristici, proprietăți fizico-chimice și produși intermediari etc. se pot obține de la:

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI
Șoseaua Giurgiului 127 Pitești — Argeș
Telefon 41.50 Telex 018236

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI



ARE ÎN PROFILUL SĂU DE FABRICAŢIE:

PRODUSE PETROCHIMICE

- propilenă
- butadienă
- butilenă
- benzen
- toluen
- xilen
- benzină

MONOMERI ŞI MASE PLASTICE:

- acrilonitril
- polietilenă de înaltă presiune

DERIVAŢI — CIAN

- cianură de sodiu
- clorură de cianuril
- acetonitril
- ulei de uracil
- aceton-cianhidrină

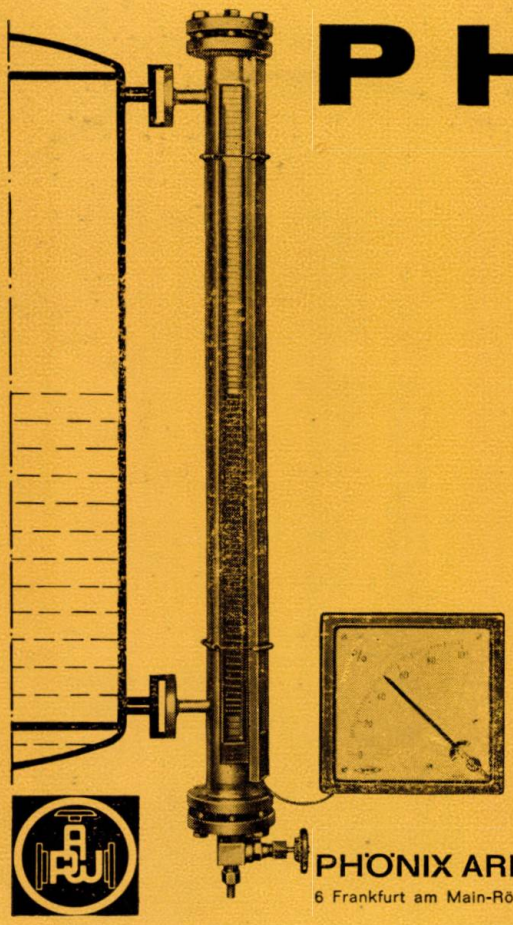
IERBICIDE

- izotriazodon

Toate aceste produse sînt de calitate superioară şi se realizează în instalaţii la nivelul tehnic cel mai ridicat pe plan mondial

Adresa Combinatului
Şos. Giurgiului 127
Piteşti
Telefon 41-50
Telex 018236

Societatea exportatoare
CHIMIMPORT
Bucureşti 10
Bd. Republicii B.P. 525
Telex 184 şi 185



PHÖNIX

Indicatoare de nivel pentru lichide cu reglare magnetică, apreciate de mii de ori livrabile și cu teleindicator, cu și fără comutare de contact

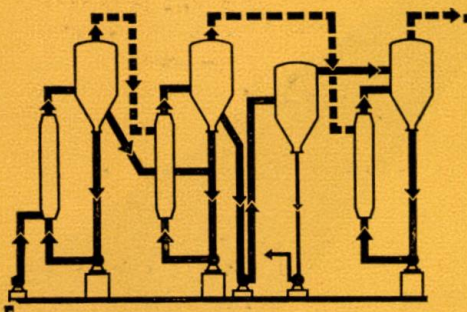
La cerere vă rugăm indicați:

1. distanța medie
2. lungimea vizuală
3. mediul
4. greutatea specifică a lichidului
5. presiunea de exploatare
6. temperatura

PHÖNIX ARMATUREN-WERKE BREGEL GMBH

6 Frankfurt am Main-Rödelheim · Kirschbaumweg 6 · Telefon 780041 · Fernschreiber 6411130

Publicom



PROIECTĂM ȘI CONSTRUIM

INSTALAȚII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oțelului

Instalații de cristalizare pentru obținerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalații pentru obținerea apei potabile din apă de mare.

Instalații pentru obținerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

Instalații de degazare a oțelului pentru cochillii, creuzete și a oțelului turnat. Instalații de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

STANDARD-MESSO DUISBURG

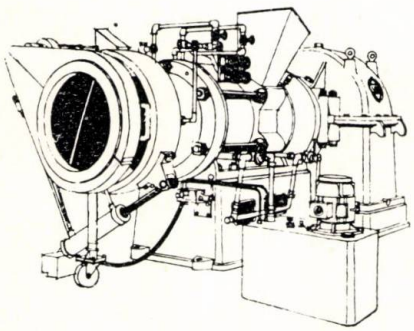
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

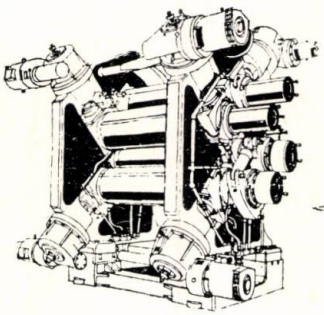
41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

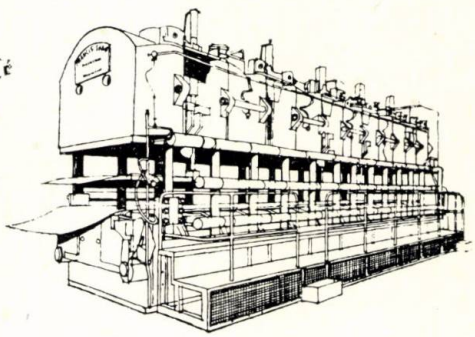
SHAW

Mobilizați forța Shaw în serviciul dvs.

Indelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării utilajului folosit de industria cauciucului și maselor plastice ne permite să întreprindem construcția de uzine întregi, inclusiv instalarea și darea lor în exploatare. Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii

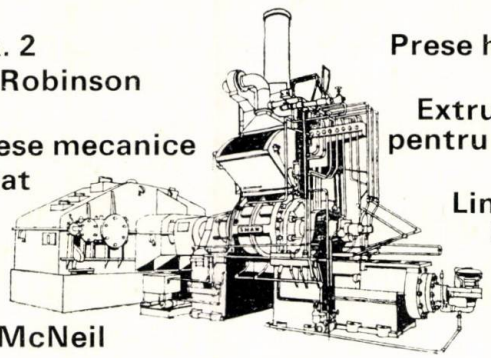






GAMA DE MAȘINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

Malaxorul Shaw Mk. 2
Mori și Calandre Shaw-Robinson
Prese pentru conducte și pentru piese mecanice
Mașina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



Prese hidraulice și cu bandă Francis Shaw
Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
Linii complete de producție Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziția clienților pentru coordonarea proiectelor integrate cuprinzînd mașini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice și garanții de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

Francis Shaw

Ingineri ai Industriei cauciucului și materialelor plastice

Orice cereri de informații se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham și în Canada.
Agenți și deținători de licențe de fabricare în toate părțile lumii.

PUBLICOM

P.9020

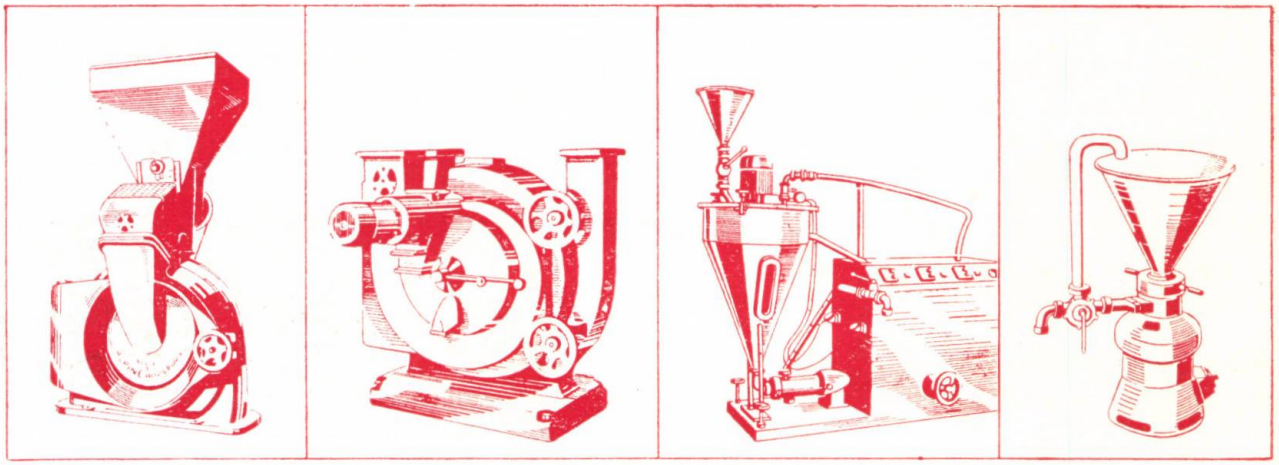
Specialiștii

din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.

Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ — mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori cu sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ — separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni). separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR. *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali materiale fibroase, îngrășămite, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 21 Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost odată reglate, pot fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori, emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

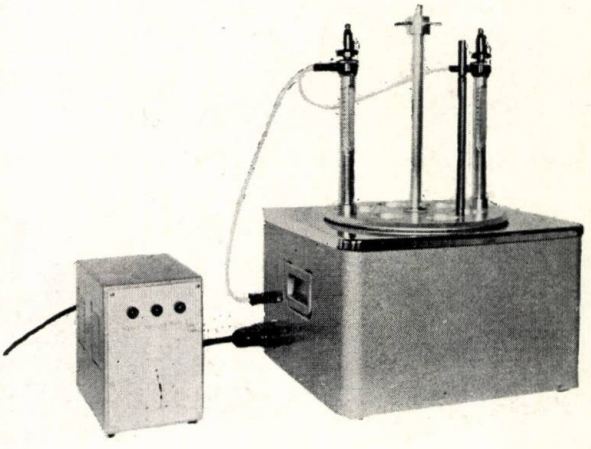
Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București

Publicom

MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

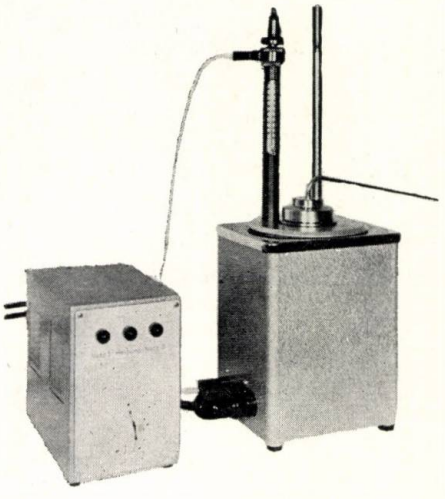
APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianţilor, pînă la limita de temperatură de 350°C



APARATURĂ UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

pentru determinarea stabilităţii oxidării produselor din uleiuri minerale



În afară de acestea, mai livrăm:

DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAŢIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR

Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
Bucureşti — Str. Doamnei 5

DEUTSCHE EXPORT - UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK LEIPZIG.

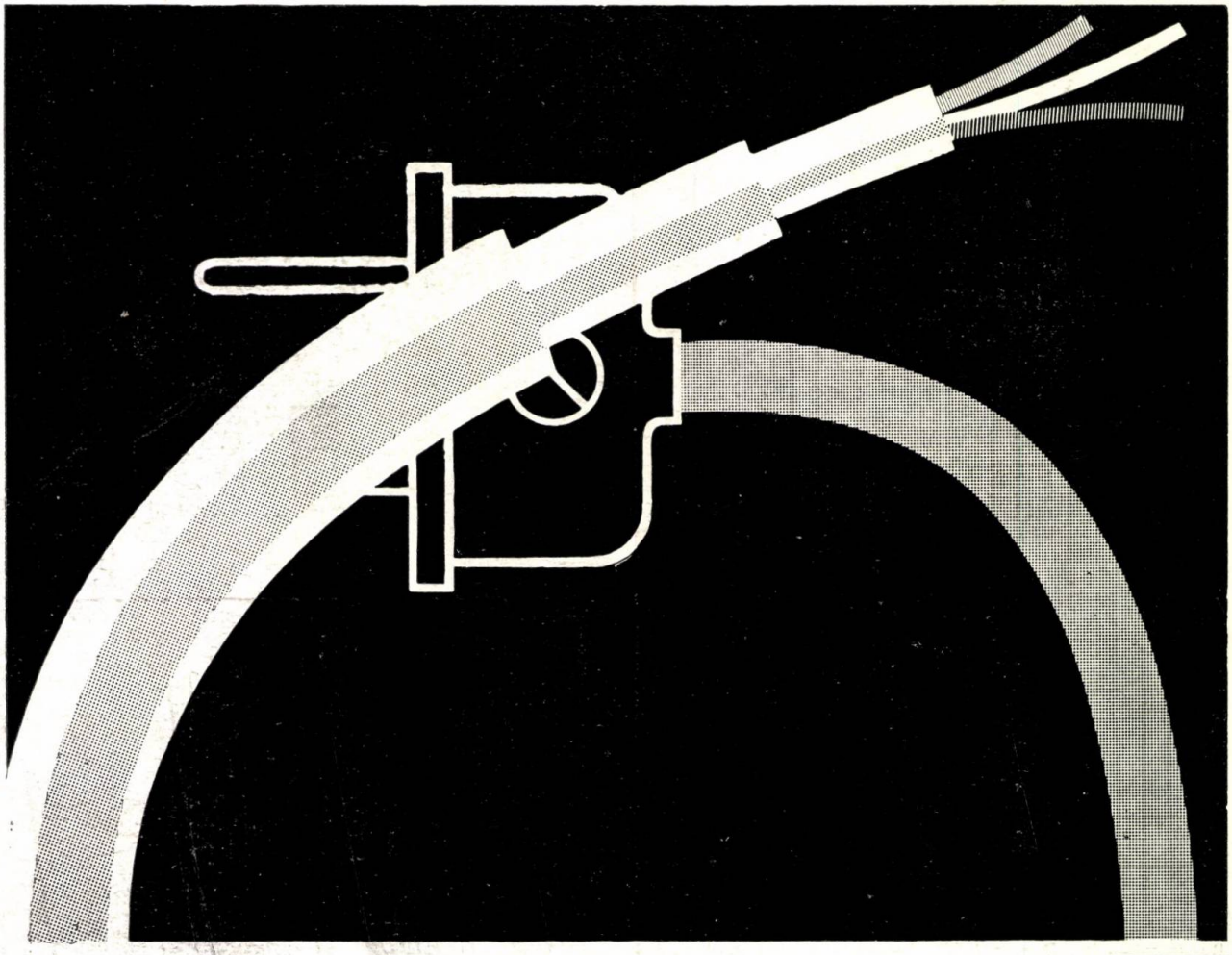
PUBLICOM

HOECHST LIVREAZĂ: Clorparafine **HOECHST**

Clorparafinele Hoechst au multiple întrebuințări:

La cerere vă trimitem cu plăcere material informativ. Vă stăm la dispoziție pentru consultări asupra aspectelor tehnico-aplicative.

Plastifianți pentru materiale plastice în special PVC	Clorparafină fluidă 40	ca extensor
	Clorparafină fluidă 40 nv	
	Clorparafină fluidă 50	
	Clorparafină fluidă 52	ca plastifiant primar
	Clorparafină fluidă 56	
Pentru scăderea gradului de inflamabilitate al cauciucului natural și sintetic și al materialelor plastice ca polistirol, polietilenă de înaltă presiune și rășini poliesterice.	Clorparafină fluidă 70	
	Clorparafină solidă 70	
Fabricarea de vopseluri greu inflamabile și rezistente la agenți chimici	Toate clorparafinele fluide	Ca plastifiant
	Clorparafină solidă 70	Ca liant



006029-R

HOECHST

Uzinele de coloranți Hoechst AG este una din cele mai mari întreprinderi chimice din lume. În afara filialelor Kalle AG, Knapsack AG, Behringwerke AG și Uzinele chimice Albert aparțin întreprinderii Messer Griesheim GmbH, die Friederich Uhde GmbH, precum și alte participări în țară și străinătate.

Lista de export cuprinde toate domeniile chimiei moderne: coloranți pigmenți, tenside, accesorii textile, eter celulozic, produse intermediare, medicamente, produse farmaceutice, seruri, vaccinuri, materii prime pentru fabricarea lacurilor, solvenți, produse ale chimiei organice și anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre sintetice, materiale plastice, îngrășăminte chimice, substanțe de protecție a plantelor, folii, aparate și produse pentru reproduceri, mașini, aparate și dispozitive pentru tehnica sudurii și tehnica temperaturilor scăzute, gaze industriale, proiectare și executare de instalații chimice.

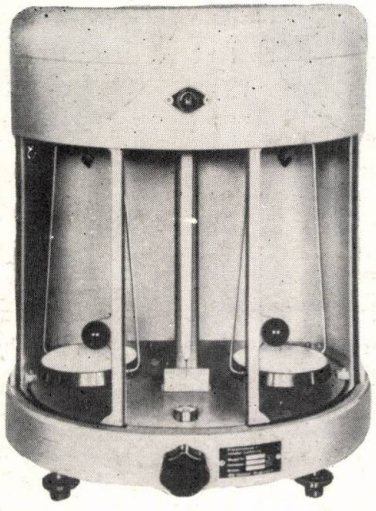
FARBWERKE HOECHST AG 6230 FRANKFURT/MAIN
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

PUBLICOM

Cîntare de precizie
Cîntare pentru analize

Cu ajutorul cîntarelor produse de uzina VEB Wägetechnik RAPIDO pot fi rezolvate toate problemele de cîntărire — deci și ale dumneavoastră.
Mari unități industriale, institute, instituții de învățămînt, laboratoare și unități comerciale din numeroase țări lucrează cu aceste cîntare declarîndu-se pe deplin satisfăcuți cu rezultatele obținute.

Cîntare de precizie tip 612-03

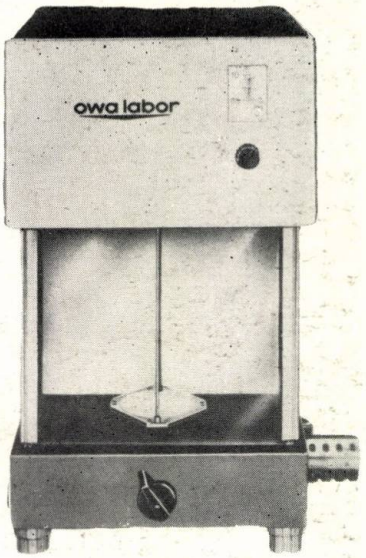


Indicate pentru dozarea rețetelor și amestecurilor, pentru efectuarea de experiențe, ca și pentru verificare și control în secțiile de recepționare din unitățile de producție.

Cîntare cu două talere OWA LABOR tipurile 705.21 . . . 705.51

Această serie de tipuri universale cuprinde patru cîntare cu două talere, care funcționează pe baza principiului de compensare și reunește toate avantajele tehnicii moderne de cîntărit.
Pentru prima dată au fost introduse 200 de diviziuni ale scalei.
Dispune de siguranțe de transport montate.
La cerere, se livrează și cu dispozitiv de agățare pentru cîntărirea în suspensie.

Cîntare cu un singur taler OWA LABOR tip 707.04



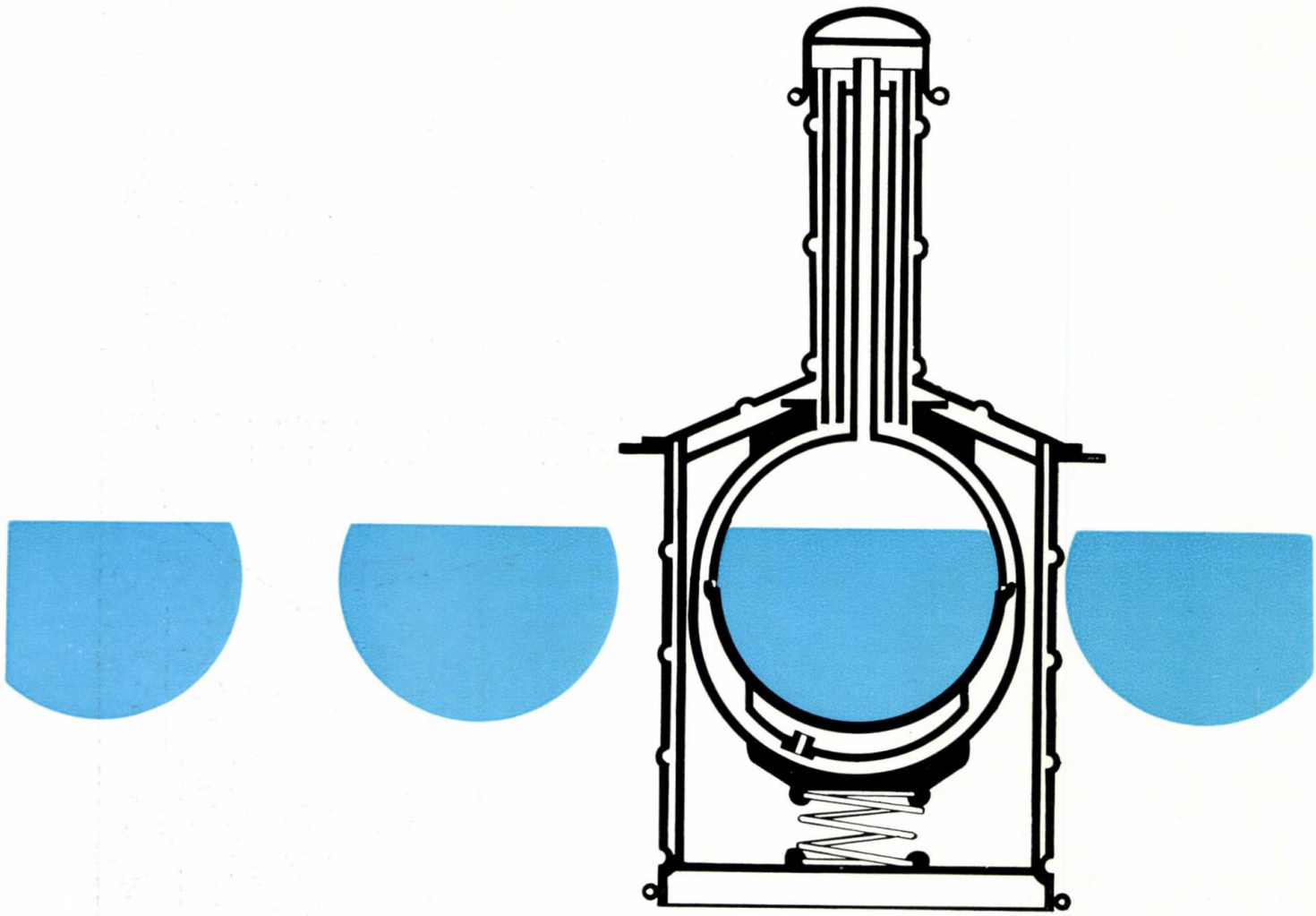
Noul nostru cîntar pentru analize, cu sarcina maximă de 200 g, funcționează după principiul substituției.
Acest cîntar de mare precizie corespunde cerințelor crescînde ale industriei, științei și muncii de cercetare.

DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK-OPTIK M. B. H.
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-,WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
EXPORTEUR DER ERZEUGNISSE DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG — REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

Importator: Fa — Tehnoimport — București

PUBLICOM



Aveţi probleme în legătură cu depozitarea sau transportul de gaze lichefiate?

Folosind containerele noastre metalice Devar, înzestrate cu o izolare de vid eficientă, aceste probleme se rezolvă de la sine. Produsele noastre sînt realizate după ultimele cuceriri ale tehnicii moderne. Datorită unei absorbţii anorganice, se pot folosi atît pentru depozitarea cît şi transportul oxigenului, azotului, aerului, neonului, hidrogenului, heliului ş.a. la temperaturi extrem de scăzute. Transmiterea căldurii prin radiere scăzută este asigurată de argintarea tuturor suprafeţelor schimbătoare de căldură.

PROGRAMUL NOSTRU DE LIVRARE MAI CUPRINDE:

— containere pentru gheaţă, imersibile sau uscate, din metal, după procedeul Devar;
— containere speciale pentru depozitarea şi transportul de material biologic sau medical la circa —200°C.

LA CERERE LIVRĂM EXECUŢII SPECIALE PENTRU SCOPURI DEOSEBITE

Containerele metalice Devar sînt indispensabile în industrie şi laboratoare. Ele sînt încercate de zeci de ani în nenumărate ţări. Vă trimitem cu plăcere prospecte detaliate.

VEB WAGGONAUSRÜSTUNGEN VETSCHAU DDR — 7544 VETSCHAU/SPREEWALD

INVEST EXPORT

Deutscher Innen-und Aussenhandel DDR — 108 Berlin,
Taubenstrasse 7—9 ✦ Telegramm: D I A I N V E S T A
Telex: 011 2695 diaie dd

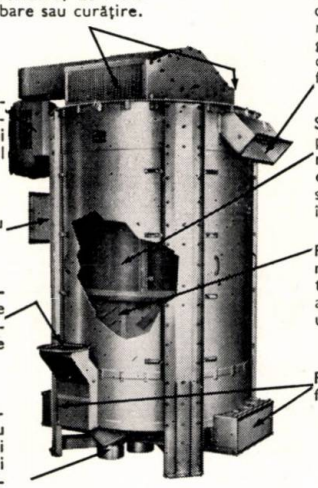
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

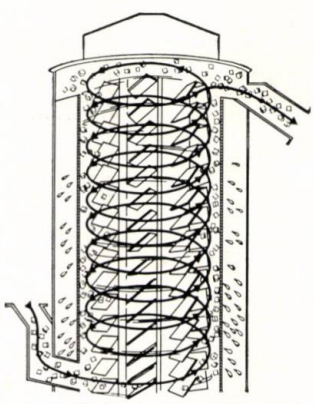
PUBLICOM

USCĂTOARE HART-CARTER SPIN-AWAY®

deshidratează reziduurile de răşini mai repede, costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale

Deshidratează cu uşurinţă reziduurile într-un flux tehnologic continuu, fără să necesite căldură auxiliară.





Un singur organ în mişcare: un rotor central. Acest element component constă dintr-o serie verticală de palete de rotor, din oţel inoxidabil, echilibrate, care sînt dispuse de la bază pînă la partea de sus a uscătorului. Granulele de reziduuri pătrund pe la baza uscătorului. Rotorul aruncă apa afară, în timp ce granulele sînt ridicate spre partea de sus a uscătorului, unde sînt descărcate. O casetă staţionară, perforată, în jurul rotorului, permite apei să scape şi să fie recuperată la baza uscătorului, realizîndu-se astfel un sistem continuu.

Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12 000 lb (1 lb = 0,453 kg) pe oră. Informaţii complete, la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi.

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
Cable Address: CAMACO
655 19th Avenue N.E. • Minneapolis, Minn. 55418, U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY ®

PUBLICOM

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE

„SOLVENTUL"

TIMIŞOARA IV.
Splaiul Titulescu nr. 31

Telef.
11851
11852
11853

Produce:

PLASTIFIANŢI

- Ftalat de butil
- Ftalat de pentil-hexil
- Ftalat de heptil-nonil
- Ftalat de octil
- Ftalat de diizooctil
- Ftalat de decil-undecil
- Ftalat mixt de hexil-octil-decil
- Adipat de diizooctil
- Adipat de decil-undecil
- Sebacat de diizooctil
- Ulei de floarea soarelui epoxidat

SOLVENŢI

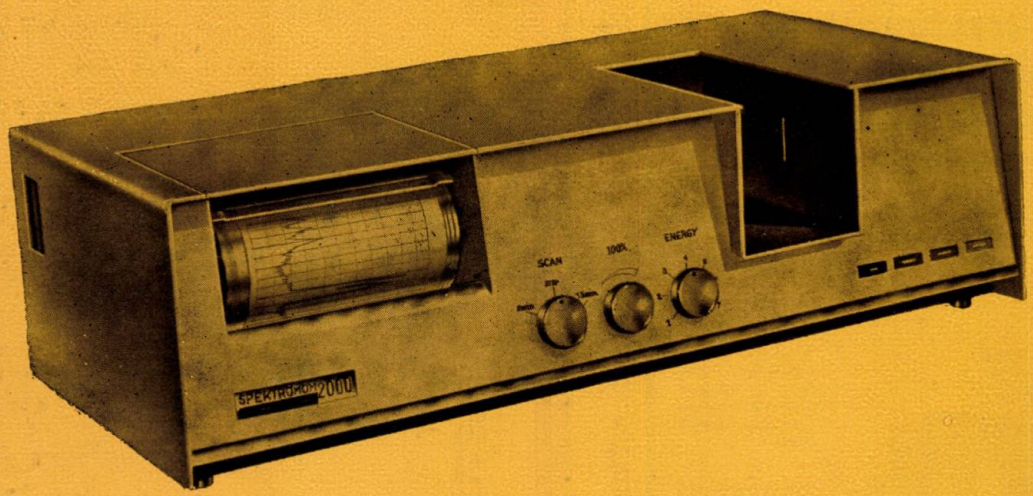
- Acetonă
- Butanol
- Alcool etilic tehnic

DIVERSE

- Carbonat de calciu tehnic
- Acid lactic 50% tehnic

Cele mai moderne instrumente!

Indispensabile în munca dumneavoastră!



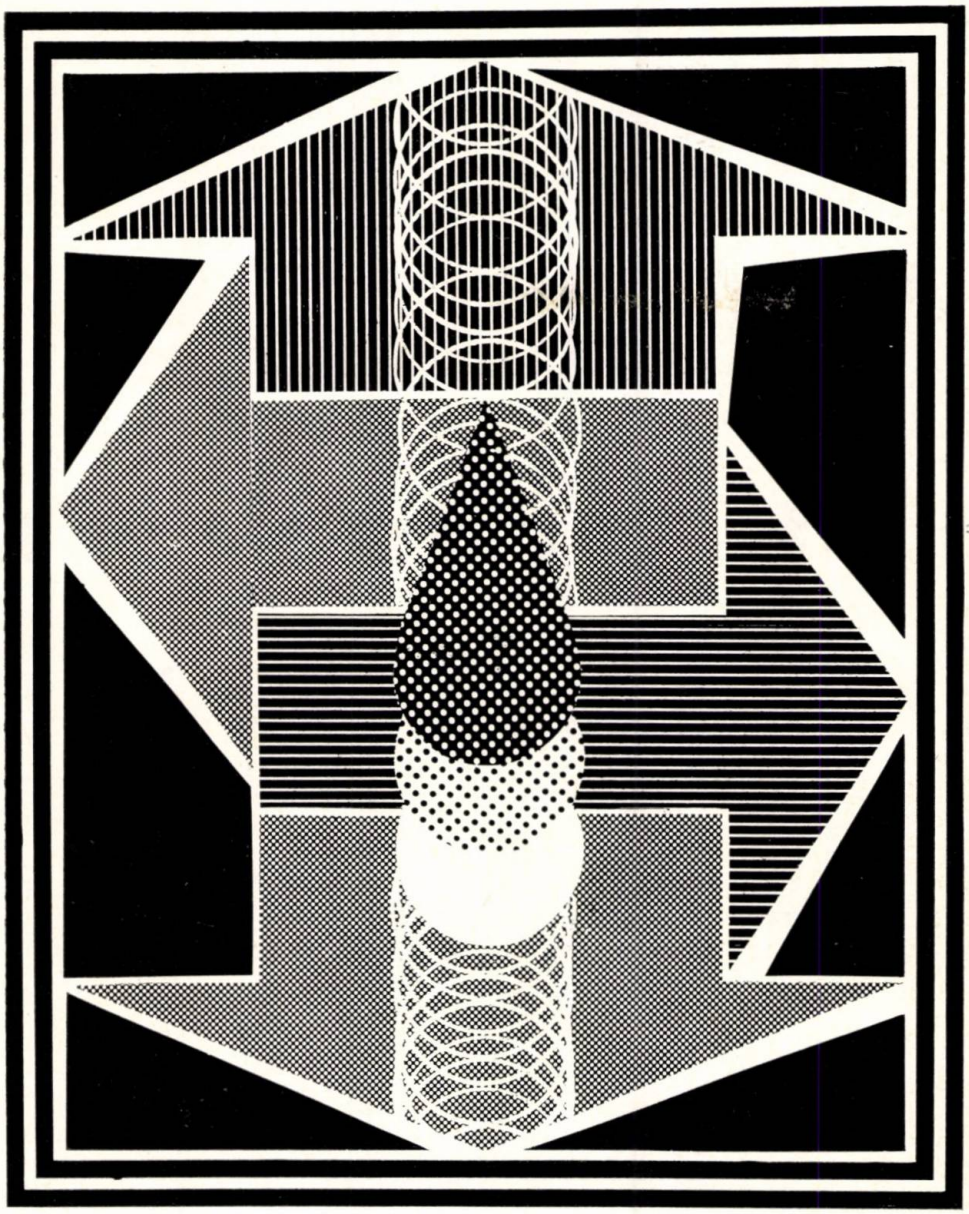
Fotometrele livrate prin MOM pot fi aplicate cu succes în domeniul industriei farmaceutice, în laboratoarele clinice, în metalurgie, în industria silicaților, în industria tehnicii telecomunicațiilor etc. Cu ajutorul diferitelor modele de serie, SPEKTROMOM, se pot executa orice fel de măsurători de absorbție într-o gamă de la 190 nm pînă la 15,5 μ

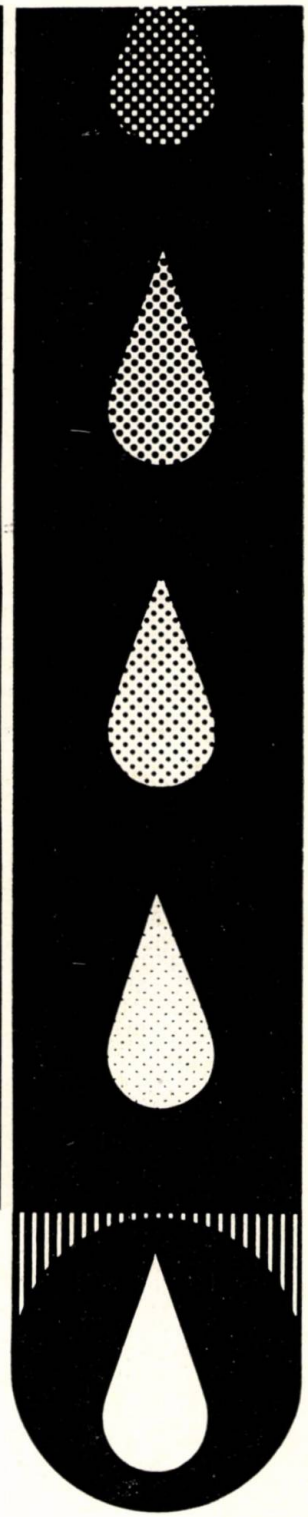
MOM

UNGARISCHE OPTISCHE WERKE

Adresa: Budapest 114, Postfach 52, Ungarn.
Adresa telegrafică: MOMER Budapest
Telex: 259

PUBLICOM





WOFATIT

pentru prepararea apei în toate ramurile industriale

Prepararea apei de alimentare a cazanelor, a condensatului şi a apei industriale prin dedurizare, desalinare, desiliciere, separarea bicarbonatului, înnobilare.

Material informativ detaliat vă stă la dispoziţie oricînd.

VEB FARBENFABRIK WOLFEN

oferă informaţii de export prin:

CHEMIE – EXPORT – IMPORT

DDR – 1055 Berlin. Storkower, Str. 133, Telex: 011 2171 ohbc dd

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Produsele

Monsanto

rezolvă probleme ale industriei

În cursul ultimilor 67 de ani, produsele Monsanto au ajutat producătorii din toată lumea să fabrice produse de calitate superioară, la un preț mai redus. Monsanto livrează peste 1000 de produse, fabricate din 56 de instalații amplasate în 16 țări. Aceste produse includ:

Substanțe chimice pentru prelucrarea cauciucului
Plastifianți
Aditivi pentru produse petroliere
Substanțe chimice agricole
Materiale plastice și monomeri
Aditivi la hrana păsărilor
Intermediari pentru rășini
Agenți pentru curățirea și lustruirea dinților
Produse de ambalare
Fluide hidraulice și de transfer al căldurii rezistente la foc
Fire textile acrilice și de nylon
Substanțe de conservare a lemnului și garmicide industriale
Straturi intermediare din butiral de vinil pentru sticlă securit
Detergenți sintetici și componenți fosfatici
Acizi alimentari și agenți de fermentare fosfatici
Bactericide pentru săpunuri și antioxidanți
Acid acetilsalicilic (sortiment farmaceutic)

Pentru informații suplimentare adresați-vă:

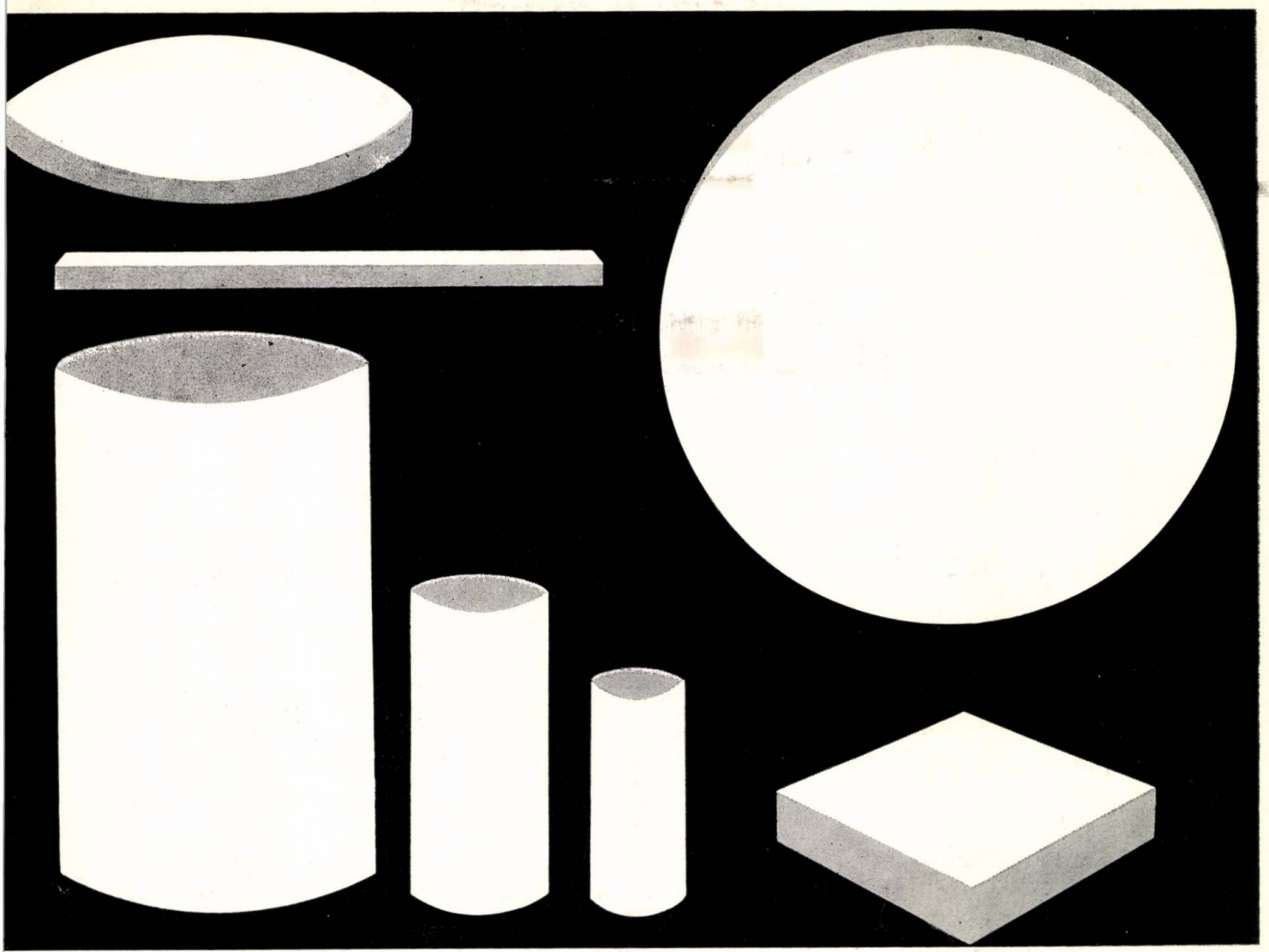
PETROLEXPORT P BUCUREȘTI

Bul. Gh. Gheorghiu-Dej
București

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

Bul. Republicii 10
București

Monsanto



Produse superioare ale uzinei chimice VEB Nünchritz-Semipreparate din politetrafluoretilen (PTFE)

Informații de export se pot obține prin:

ROMÂNIA
PETROLEXPORT
BUCUREȘTI
Str. Gabriel Peri 2

Livrăm aceste semipreparate în formă de plăci, blocuri, cilindri, discuri, manșoane, inele, bare, țevi și folii pentru producerea de segmenți, garnituri plate, garnituri conice, inele detașabile pentru scaunele supapelor, lagăre, material izolant pentru electrotehnică și electronică ș.a.

PTFE se caracterizează printr-o rezistență mare față de agenți chimici și printr-o deosebită rezistență mecanică, un coeficient de frecare redus, calități dielectrice excepționale și un domeniu de aplicare la temperaturi de la —190°C pînă la +200°C.

Prin adăugarea de materiale de umplutură, ca sticlă pulverizată, bisulfit de molibden, pulbere de bronz și pulbere de grafit, calitățile PTFE sînt îmbunătățite și domeniul de aplicare lărgit.

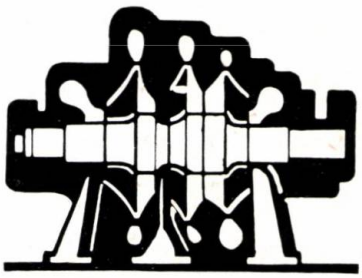
Vă rugăm să ne scrieți. Vă informăm cu plăcere asupra altor amănunte.

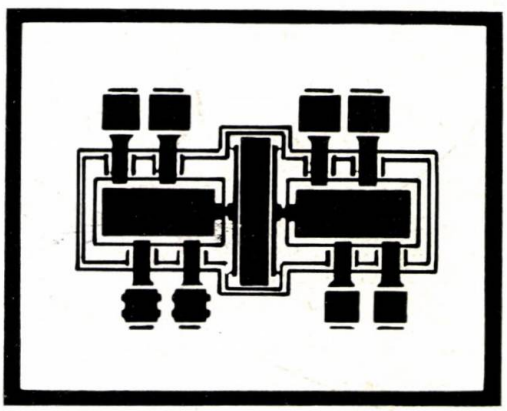
nünchritzer fluorcarbone

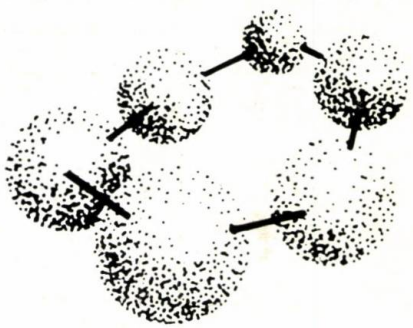
VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ







Partener experimentat în domeniul chimiei

Trei uzine vă oferă un program universal de compresoare pentru chimie

Uzina de pompe şi suflante VEB din Leipzig oferă compresoare celulare, compresoare cu piston circular, suflante centrifuge, precum şi compresoare centrifuge pentru compresie de joasă presiune, şi de presiune medie de aer şi gaze chimice cu un debit de 200 000 m³/h. Livrarea se face şi în construcţie specială pentru hidrogen şi clor gazos.

Uzina mecanică VEB din Halberstadt oferă compresoare cu piston tip Boxer verticale cu compresie la presiune joasă, medie şi înaltă pentru medii gazoase cu un debit pînă la 100 000 m³/h, de asemenea, livrăm şi în construcţie specială pentru transportul lichidelor neuleioase şi a agenţilor agresivi (CO_2).

Fabrica mecanică VEB din Zwickauer oferă compresoare cu piston verticale sau în construcţie unghiulară pentru compresie de aer şi gaze industriale la presiune joasă, medie, şi înaltă cu un debit pînă la 5 000 m³/h.

Informaţii se pot obţine prin ambasada R.D.G. din Republica Socialistă România, secţia comercială, Dl. Kontek, Bucureşti, Drumul Taberei, str. Compozitorilor nr. 30, scara 1.

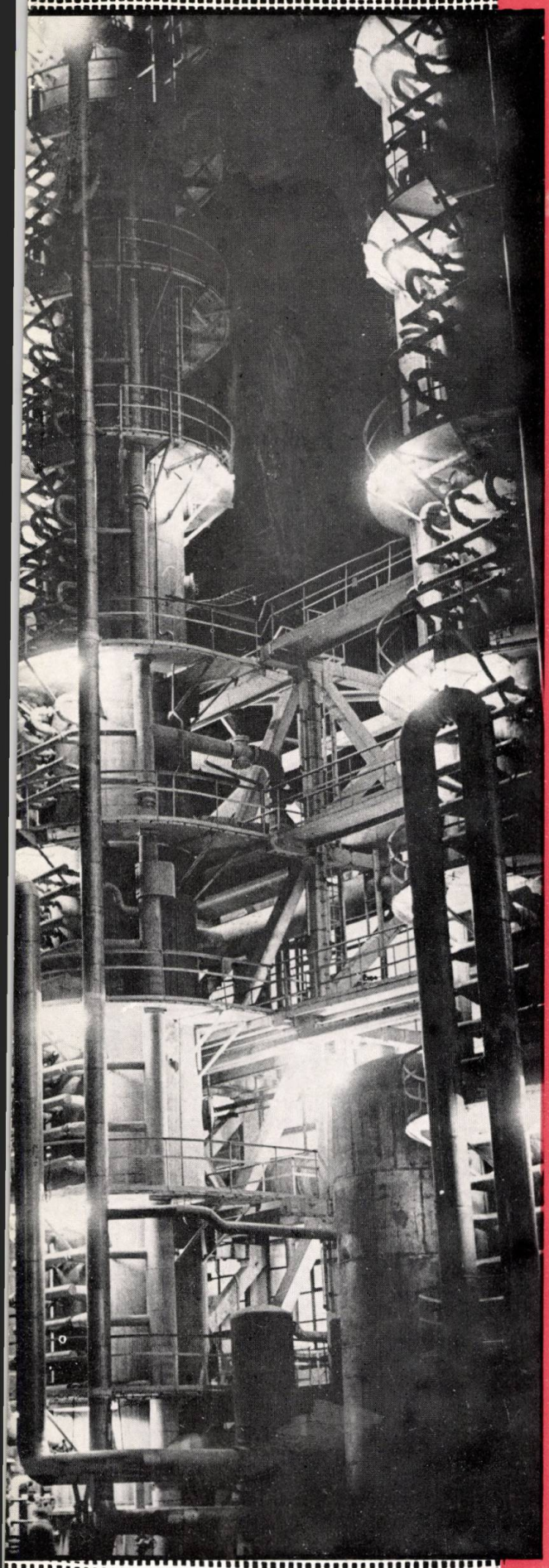
VEB Pumpen — und Gebläsewerk Leipzig, DDR — 7031 Leipzig,
VEB Maschinenbau Halberstadt, DDR — 36 Halberstadt,
VEB Zwickauer Maschinenfabrik, DDR — 95 Zwickau 1.

EXPORTATOR:

TECHNOCOMMERZ GmbH.

Berlin, DDR — 108 Berlin, Mittelstr. 25
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM



INDUSTRIALEXPORT
BUCAREST — ROUMANIE
2, RUE GABRIEL PÉRI
TÉLÉPHONE: 116 ✦ TÉLEX: 214, 215
TÉLÉGRAMMES: INDEXPORT — BUCAREST

INDUSTRIALEXPORT

Set up

ECONOMIC AND HIGLY EFFICIENT

unist for the petroleum refining industry by applying to

„INDUSTRIALEXPORT"

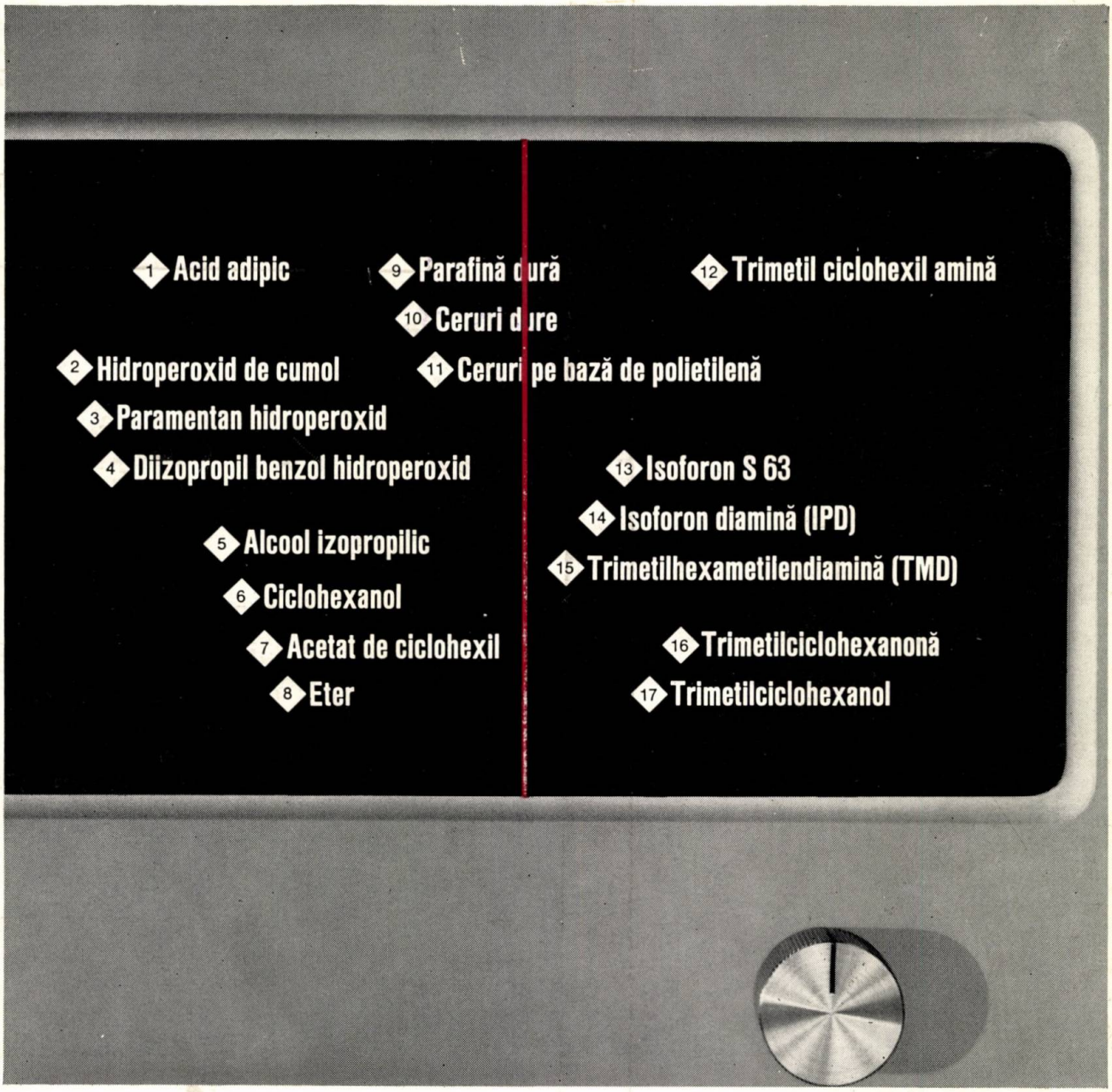
2, Gabriel Péri Street
Bucharest—Romania

which offers:

— complete and up-to-date petroleum refineries for fuels, luboils or both;
— complete refining units and equipment;
— oil well gas processing units with Romanian patents;
— research works, desing, economic studies;
— supply of refining units on turr—kei basis.

Technical assistange is granted for the construction, erection and commissioning of the units supplied, as well as training of the owner's operating personnel in Romania

INDUSTRIALEXPORT



Specialiştii caută pe această lungime de undă

1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	✂

Solicităm informaţii şi indicaţii cu privire la produse similare prin secţia S/A 59 a firmei Scholven Chemie AG.

Firma Scholven Chemie se enumeră printre marile firme cu specific de chimie din R.F. a Germaniei, iar alături de cîteva rafinării face chiar parte din marile unităţi germane pentru prelucrarea uleiurilor minerale. In instalaţiile sale se produc gaze, carburanţi, combustibili, bitumen, alcooli, mase plastice, îngrăşăminte azotoase precum şi produse pe bază de azot pentru chimie şi tehnică.

Produsele chimice organice, care se fabrică în cadrul firmei Scholven Chemie fabricilor aferente, reprezintă materialele de pornire ale unor produse cu domenii ample de aplicare. Aceste produse sînt verificate şi prelucrate de specialistii din diferite sectoare.

SCHOLVEN-CHEMIE AG

O FILIALĂ A FIRMEI VEBA

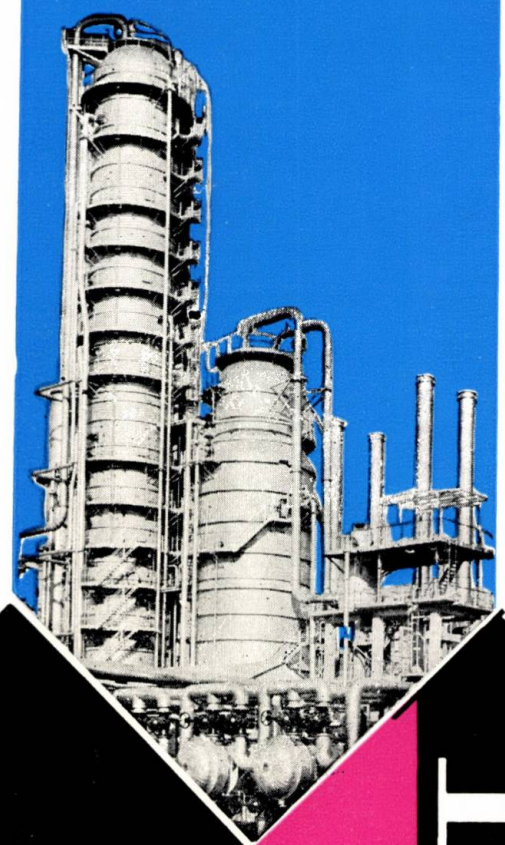
466 Gelsenkirchen-Buer, Republica Federală a Germaniei, Abt. S/A. 59, Telefon 386/3916

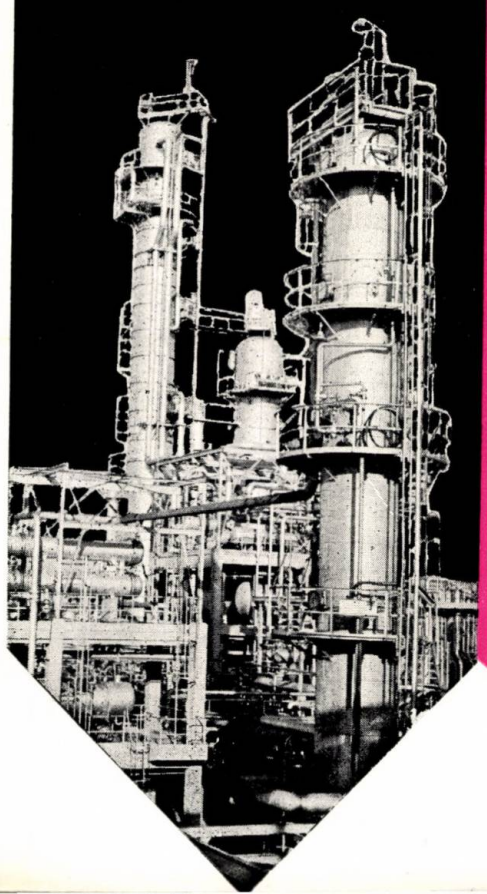
E1HH6

12

DECEMBRIE 1968
Vol. 19 p. 689—752
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE





CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeigne für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltrok knung für Kühlschränke, Waschmaschinen Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Innen und Aussenanstrich
- EMAILS AUF GRUND VON ALKYD SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

BUKAREST, Bd. REPUBLICII 10
Tel. 16.06.36 — Telex. 184. 185
Postfach 525
Drahtanschrift: CHIMIMPORT — Bukarest

E 1446

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 19
1 9 6 8

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

I. MOLDOVAN 689—693 **Pluralitatea de concepţii şi tendinţe în domeniul ingineriei chimice. I**

L. BADEA, T. VULPE GH. IVĂNUŞ şi N. CALCIU 694—698 **Optimizarea fluxului de materiale al unei instalaţii de oxid de etilenă, prin programare liniară**

A. CUTCUTACHE 699—705 **Model matematic pentru calculul schimbătoarelor de căldură destinate încălzirii unui fluid cu ajutorul aburului**

G. VASILIU şi I. BACIU 706—708 **Sinteze în clasa dibenz-*p*-dioxinului. II. Sinteza 2-acetildibenz-*p*-dioxinului şi a unor derivaţi ai săi**

S. TRESTIANU 709—715 **Aplicaţiile neanalitice ale cromatografiei de gaze. I**

M. BALŞEANU 716—720 **Contactarea fazelor gaz-lichid prin turbionare [3]**

C. MĂTASĂ 721—722 **Unele consideraţii privind reducerea impurităţilor din hidroxilamină în vederea îmbunătăţirii calităţii caprolactamei**

C. RADOVICI, N. VLAHOVICI şi O. MARINESCU 723—728 **Determinarea roentgenografică a dimensiunilor cristalelor în domeniul submicronic**

H. KOLCK, I. GROSS şi I. FLOREA 729—732 **Folosirea în cromatografia în fază gazoasă a unor copolimeri poroşi ai stirenului cu divinilbenzenul. I. Analiza clordimetileterului.**

SCURTE COMUNICĂRI

I. RIZESCU şi M. STERESCU 733 **Un nou aparat pentru studiul stabilităţii medicamentelor în condiţii neizoterme**

M. MEDIANU, A. MOLDOVAN şi A. MĂTĂRÎNGĂ 734 **Contribuţii la dozarea cicloserinei**

D. POPESCU, R. SCHNEIDER şi M. VAENI 734 **Contribuţii la determinarea cantitativă a N-(4-sulfamylphenyl)-butansulfam (1,4), din comprimate**

C. MANDRAVEL şi M. GUŢUL 734—735 **Determinarea colorimetrică a acidului selenios**

S. POPESCU şi M. PAPAGHEORGHE 735—736 **Determinarea spectrofotometrică a cobaltului din catalizatorii de molibden-cobalt-aluminiu**

C. SCODIGOR, M. ALBU şi L. POPA 736—737 **Determinarea potenţiometrică a substanţelor carbonilice în prezenţa hidroperoxidului de izopropilbenzen**

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...
738—746

RECENZII
747—748

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Deaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. Gh. M. Dinu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D.Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan.

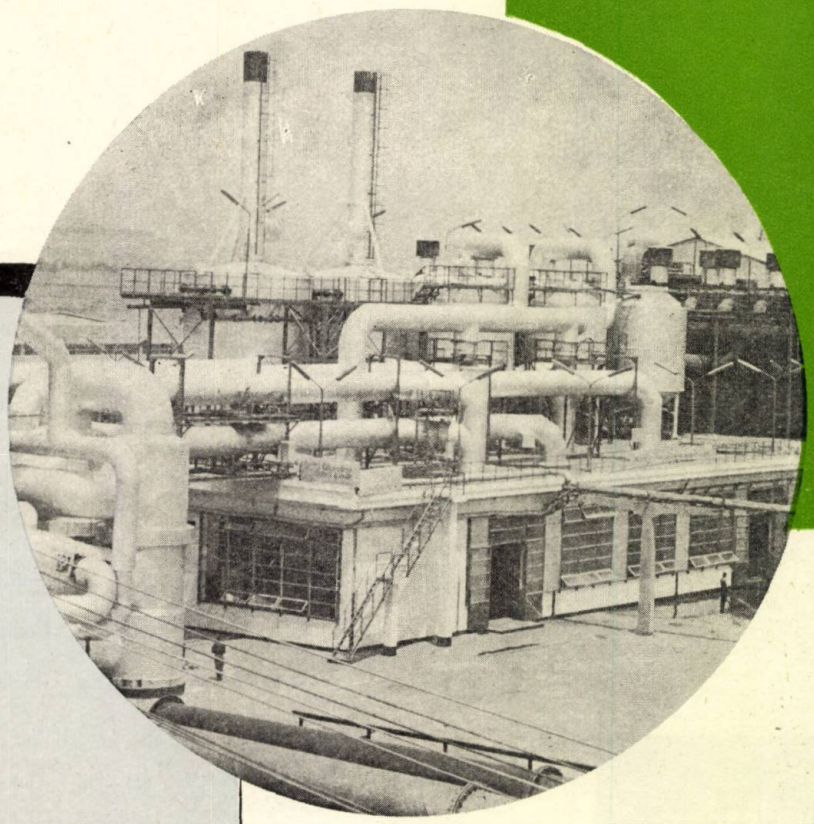
Redactor-şef rubrică ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul de îngrăşăminte azotoase-Tg. Mureş

IPRAN

INORGANIC CHEMISTRY AND FERTILIZER ENGINEERING INSTITUTE

ROMANIA BUCHAREST
19—21 MIHAI EMINESCU STREET
Telephone 11.79.40 — Telex 183



Having An Over 20 year Activity Achieves:

Plants for production of ammonia soda and derivate products as: refined pharmaceutic sodium bicarbonate, sodium silicate, silicagel, having various capacities, at a high technical level, based on our industrial exploitation experience of over 70 years in this field.
We designed and achieved plants having capacities of y out 1,000,000 tons/year.

- ENGINEERING PLANNING
- TECHNICAL ASSISTANCE
- TECHNICAL CONSULTANT
- DESIGNING WORKS

INDUSTRIALEXPORT

CONTENTS

I. MOLDOVAN

Plurality of conception and trends in the domain of chemical engineering.... 689

L. BADEA, T. VULPE, GH. IVĂNUŞ and N. CALCIU

Optimizing the material flow of an ethylene oxide installation by linear programming 694

A. CUTCUTACHE

A mathematical model for the technical and economic calculus of heat exchangers designed for the heating of a fluid by means of steam 699

G. VASILIU and I. BACIU

Syntheses in the dibenz-p-dionine class. II. Synthesis of 2-acetyldibenz-p-dioxine and of some of its derivates..... 706

S. TRESTIANU

Non-analytic applications of gas chromatography 709

M. BALŞEANU

Effecting the contact of the gas-liquid phases by whirling motion..... 716

C. MĂTASĂ

Some considerations regarding the reducing of impurities in hydroxylammine in view of improving the quality of caprolactame 721

C. RADOVICI, C. VLAHOVICI and O. MARINESCU

X-ray determination of crystal size in the submicronic range 723

H. KOLCK, I. GROSS and I. FLOREA

The utilisation in the gaseous phase chromatography of some porous copolymers of styrene with divinylbenzene. I. The analysis of chloredimetylether 729

BRIEF COMMUNICATIONS

I. RIZESCU and M. STERESCU

A new apparatus for studying the stability of medicines in non-isotherm conditions 733

M. MEDIANU, A. MOLDOVAN and A. MĂTĂRÎNGĂ

Contributions to the dosing of cycloserine 734

D. POPESCU, R. SCHNEIDER and M. VAENI

Contributions to the quantitative determination of N-(4°-sulfanylphenil)-butanesultame (1—4), in compressed pills 734

C. MANDRAVEL and M. GUŢUL

Colorimetric determination of selenious acid 734

S. POPESCU and M. PAPAGHEORGHE

The spectrophotometrical determination of the cobalt from molybden — aluminium catalysers 735

C. SCODIGER, M. ALBU and L. POPA

The potentiometric determination of the carbonilic substances in the presence of the isopropilbenzene hidroperoxid. 736

I. Moldovan: **Plurality of conception and trends in the domain of chemical engineering**

The chemical engineering in both its respects — theoretic and practical — is differently understood by the five activity fields in which it applied: education, designing, research, exploitation and organization. The papaer analyses the outlooks and tendencies of chemical engineering, in these professionnal activities.
The first part of the paper analyses the evolution and actual stage of the chemical engineering in the polytechnic education and presents the American and German conceptions of technic education. These two systems form two extremes in the training conception of the engineers in the field of the chemical engineering. The necessity of studying the physical chemistry, the unitary mechanical and thermic processes, the engineering of chemical reactions and of computation technics is pointed out. The importance of the postuniversity studies is emphasized and some examples concerning their content are given. For explaining some confusions, are discussed the activity field and the fundamental objects of the chemical engineering.
In the second part of the paper will be shown how the chemical engineering acts in the designing, research, exploitation and organization.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 12, p. 689
D.C. 66 (083.9): 001.891: 65.01

L. Badea, T. Vulpe, Gh. Ivănuş and N. Calciu: **Optimizing the material flow of an ethylene oxide installation by linear programming**

This paper contains results of the material flow in an ethylene oxide installation, by mathematical modelling. The balance equations were determined by phases and components on the basis of the material flow chart. The mathematical model for optimizing the material flow was constitued by means of an efficiency function representing the maximum value of the ethylene oxide quantity resulting from the installation and of the restrictions established by means of the material balance equations.
Material flow changes in size according to the optimum programme determined when solving the mathematical model by means of the simplex method are shown.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 694
D.C. 65.012.122:547.422.22—31

A. Cutcutache: **A mathematical model for the technical and economic calculus of heat exchangers designed for the heating of a fluid by means of steam**

The mathematical model described is intended for the optimal dimensioning of heat exchangers in which steam is used as a thermic agent. The model allows to find the heat exchange surface and steam temperature for which the annual exploitation costs are minimum.
On establishing the calculus relations, the following aspects have been considered:
— the effects on a heating system of taking over there of thermic power required by the heat exchanger;
— the restrictive conditions concerning the initial and final temperature of the heated fluid and the thermic load imposed ba the technological process;
— the power consumption for the heated fluid transport.
In order to facilitate the use of the model, the possibility is shown of reducing the calculus relating to a heat eschanger employed for heating a whatever fluid to the calculus of a watersteam heat exchanger. The algorythm and the block scheme allowing to perform the calculus with to perform the calculus with a digital electronic computer are also presented.
The advantages of the model are illustrated by means of a practical exemple. They mainly consists in the possibility of reducing the annual exploitation costs of the heat exchanger and of studying the influence of the physical and economic parameters on these costs.

Rev. Chim. **19**, 1968 nr. 12, p. 699
D.C. 66.045.1.001.57

G. Vasiliu and I. Baciu: **Syntheses in the dibenz-p-dioxine II class. Synthesis of 2-acetyl dibenz-p-dioxine and of some of its derivatives**

The sinthesis was carried out of 2-acetyldibenz-p-dioxine which was cetonically and dicetonically condensed with a series of heterocyclic and aromatic aldehydes.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 12, p. 706
D.C. 547.653.5

S. Trestianu: **Non-analytic applications of gas-chromatography**

This paper aims to present and illustrate the non-analytic applications of gas chromatography. The author presents, in the first part of the paper, the chromatographic procedures used for measuring some physico-chemical magnitudes that are characteristic of the state of equilibrium: gas-liquid and interaction coefficients, activity coefficients, adsorption isosteres and isotherms, vapour pressure. Likewise, the methods are shown, used to obtain free enthalpies by studying the variation with time of some of the magnitudes mentioned. This part of the paper also includes the description of the method for determining specific areas by means of the technique of thermal desorption.
The second part of the paper deals with the measurement methods of the magnitudes which characterize the evolution in time of a system: transport magnitudes and kinetic constants. An analysis is made of the possibilities and limitations of the chromatographic methods in this domain and the procedures used for measuring the interdiffusion coefficients in gases are described in greater detail. The last part of the paper is devoted to the methods for studying chemical reactions in a chromatographic regime. It is shown that turning to account the experimental results is only possible in certain simple cases which are illustrated by examples. Concomitantly, an analysis is made of the range and practical possibilities of applying the various existing theories.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 12, p. 709
D.C. 543.544. 25

M. Balşanu: **Effecting the contact of the gas — liquid phases by whirling motion**

This paper presents the principle of the procedure for effecting the gas-liquid contact by whirling motion, the advantages of this procedure and its domains of use being shown.
Likewise, the theoretical base of the process is shown, the general equations characterizing mass transfer by whirling motion between the gas-liquid phases in contact, being determined. In the framework of the theoretical development, a new criterion of similarity B is introduced, which is specific to mass transfer by diffusion in view of effecting gas-liquid whirling.
Finally, an experimental application of the procedure in purifying industrial waters, is shown.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 12, p. 716
D.C. 66.015.23:628.543

СОДЕРЖАНИЕ

И. МОЛДОВАН
Многочисленность концепций и стремлений в области химического инженерства 689

Л. БАДЯ, Т. ВУЛПЕ, Г. ИВЭНУШ, и Н. КАЛЧИУ
Оптимизация потока материалов путем линейного программирования для установки по окиси этилена 694

А. КУТКУТАКЕ
Математическая модель по расчету теплообменников предназначенных для подогрева флюидов при помощи пара. 699

Г. ВАСИЛИУ и И. БАЧИУ
Синтезы в классе дибенз-р-диоксина. II. Синтез 2-ацетил-дибенз-р-диоксина и ряда его производных 706

С. ТРЕСТИАНУ
Неаналитические применения газовой хроматографии 709

М. БАЛШЕАНУ
Соприкосновение фаз газ-жидкость посредством вихреобразования 716

К. МЭТАСЭ
Ряд соображений относительно снижения взвешенных веществ в гидраксиламине с целью улучшения качества капролактама..... 721

К. РАДОВИЧ, Н. ВЛАХОВИЧ и ОЛЬГА МАРИНЕСКУ
Ренгенографическое определение измерения кристаллов в подмикронной области..... 723

Х. КОЛК, И ГРОСС и И. ФЛОРЯ
Использование в хроматографии в газовой фазе ряда пористых сополимеров стирола с дивинилбензеном Анализ хлорметилэффира 729

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. РИЗЕСКУ и М. СТЕРЕСКУ
Новый аппарат для изучения стабильности медикаментов в неизотермных условиях 733

М. МЕДЯНУ, А. МОЛДОВАН и А. МЭТЭРЫННГЭ
К вопросу дозирования циклосерина 734

Д. ПОПЕСКУ, Р. ШНЕЙДЕР и М. ВАЕНИ
К вопросу количественного определения N-/4-сульфанилфенил)-бутансултама(1,4), в таблетках 734

К. МАНДРАВЕЛ и М. ГУЦУЛ
Колориметрическое определение селенистой кислоты 734

С. ПОПЕСКУ и М. ПАПАГЕОРГЕ
Спектрофотометрическое определение кобальта в молибденовых катализатарах-кобальт-алюминий 735

К. СКОДИГОР, М. АЛБУ и Л. ПОПА
Потенциометрическое определение карбонильных веществ в присутствии гидроперекиси 736

И. Молдован: **Многочисленность концепций и стремления в области химического инженерства**

Химическое инженерство под его двумя аспектами, теоретическим и апликативным разно понимается в тех пяти областях в которых оно применяется: в политехническом образовании, в проектировании, в исследовании, в эксплоатации и в организации. Анализируются концепции и стремления химического инженерства в рамках этих профессиональных деятельностях. В первой части работы анализируются эволюция и существующая стадия химического инженерства в политехническом образовании. Приводятся американская и немецкая концепции в отношении технического образования, эти две системы являясь двумя противоположностями в области идей по подготовке инженеров в области химического инженерства. Останавливаются на необходимости изучения физической химии, унитарных механических и термических операций, инженерства химических реакций и техники компаундирования. Указывается на значение после университетского образования и даются примеры по его содержанию. Для того чтобы выяснить некоторые конфузии обсуждается область деятельности и основные объективы химического инженерства. Во второй части работы будет указано как проводится химическое инженерство в проектировании, в исследовании, в эксплоатации и в организации работ.

Rev. chim. 19, 1968, nr. 12, p. 689
Д.К. 66(083.9); 001.891:65.01

Л. Бадя, Т. Вулпе, Г. Ивэнуш и Н. Калчиу: **Оптимизация потока материалов путем линейного программирования для установки по окиси этилена**

Статья содержит расчетные результаты полученные путем математического моделирования потока материалов у установки по окиси этилена.
На основании схемы потока материалов составили уровнение баланса по фазам и компонентам. Математическую модель по оптимизации материалов составили при помощи функций эффективности, которая показывает максимальную величину количества окиси этилена получаемого в установке и ограничения установленные при помощи уровнения для баланса материалов. Указываются изменения величин потока материалов согласно оптимальной программы установленной путем решения математической модели методом симплекс.

Rev. chim. 19, 1968, nr. 12, p. 694
Д.К. 65.012.122:547.422.22–31

А. Куткутаке: **Математическая модель для расчета теплообменников предназначенных для подогрева флюидов при помощи пара**

Математическая модель описанная в статье, предназначена для нахождения оптимальных размеров теплообменников в которых в качестве термического агента используется пар, т.е. дает возможность нахождения поверхности обмена теплоты и температуры пара, годовые эксплоатационные расходы которого были-бы минимальными.
При определении расчетных отношении принимали во внимание:
— последствия на теплофикационную систему перебора тепловой энергии необходимой для теплообмена;
— запрещающие условия для начальной и конечной температуры нагретого флюида и термическая нагрузка необходимая для технологического процесса;
— расход энергии по транспортировке нагретого флюида.
Для того что-бы облегчить применение модели указывается возможность сокращения соответствующего расчета для теплообменника применяемого для подогрева какого либо флюида, до расчета теплообменника вода-пар. Приводится также алгорифм и блокировочная система которые позволяют производить расчеты на цифровой электронной машине. На основании конкретного примера демонстрируются преимущества модели отражающие возможность снижения годовых эксплоатационных затрат по теплообменникам и изучение влияния физических и экономических параметров на эти расходы.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 699
Д. К. 66. 045.1.001.57

Г. Василиу и И. Бачиу: **Синтезы в классе дибенз-р-диоксина. II. Синтез 2-ацетил-дибенз-р-диоксина и ряда его производных.**

Синтетизировали 2-ацетилдибенз-р-диоксин, который конденсировали цетанически и дицетонически с рядом ароматических и гетероциклических алдегид.

Rev. Chim. 19,1968, nr. 12 p. 706
Д.К. 547.653.5

С. Трестиану: **Неаналитические применения газовой хроматографии**

В этой работе преследуют наглядное описание неаналитических применении газовой хроматографии. В первой части работы приводят хроматографические способы применяемые при измерении ряда физико-химических величин характерных состоянию равновесия: константы газо-жидкостного и поверхностного газо-жидкосного распределения, коэффициенты вириала взаимодействия, коэффициенты активации, адсорбционные изотермы и изостеры, паровое давление. Излагаются также методы применяемые для получения свободных энталпии, энталпии и энтропии парообразования и избытка пара, путем изучения изменения температуры некоторых из упомянутых величин. В этой же части статьи помещают описание метода определения поверхностей при помощи техники термической десорбции.
Во второй части работы обсуждают методы измерения величин которые характеризуют эволюцию системы в течении времени: транспортные величины и кинетические константы. Анализируют возможности и ограничения хроматографических методов в этой области и описывают более подробно способы применяемые для изменения коэффициентов газовой интердиффузии. Последняя часть работы посвящена методам изучения химических реакции в хроматографическом режиме. Указывают что оценку опытных результатов можно сделать только для некоторых простых случаев, указывая их на примерах. Одновременно анализируют область и практические возможности различных существующих теории.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 709
Д.К. 543.544.25

М. Балшану. **Соприкосновение фаз газ-жидкость посредством вихреобразования**

В статье излагается принцип способа соприкосновения газ -жидкость посредством вихреобразования, указывая на преимущества этого способа и область его применения.
Описывается также теоретическое обоснование процесса и составляют общие уровнения которые характеризуют переход масс посредством вихреобразования между фазами газ-жидкость находящихся в соприкосновении. В рамках теоретического развития вносят новый критерий подобия B, который является специфичным переходу масс посредством диффузии при соприкосновении газ-жидкость.
В заключении приводят опытное применение процесса при очистке промышленной воды.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 716
Д.К. 66.015.23:628.543

INHALT

I. MOLDOVAN
Die Vielfalt der Auffassungen und Tendenzen im Tätigkeitsbereich der Chemieingenieure 689

L. BADEA, T. VULPE, GH. IVĂNUŞ und N. CALCIU
Optimalgestaltung des Materialflusses an einer Äthylenoxyd-Anlage durch lineare Programmierung 694

A. CUTCUTACHE
Mathematisches Modell für die Berechnung der Wärmeaustauscher für die Erwärmung einer Flussigkeit mit Hife des Dampfes 699

G. VASILIU und I. BACIU
Synthese in der Klasse des Dibenz-p-Dioxyls. II. Synthese des 2-Azetyl-Dibenz-p-Dioxyls und einiger seiner Derivate. 706

S. TRESTIANU
Nichtanalytische Anwendungen der Gaschromatographie 709

M. BALŞEANU
Kontaktierung der Gas-flüssig-Phase durch Wirbelentstehung 716

C. MĂTASĂ
Einfluss einiger Verunreinigungen in Hydroxyaminlösungen auf die Qualität des Kaprolactams 721

C. RADOVICI, N. VLAHOVICI und O. MURINESCU
Roentgenographische Darstellung der Kristalldimensionen in untermikromischen Bereich 723

H. KOLCK, I. GROSS und I. FLOREA
Verwendung eiiger porösen Mischpolymere des Stirens mit Divinylbenzol bei der Chromatographie in gasförmigem Zustand. I. Analyse des Chlordimethyläthers 729

KURZBERICHTE

I. RIZESCU und M. STERESCU
Ein neues Apparat zum Studium der Arzneimittelstabilität unter nichtisothermen Bedingungen 733

M. MEDIANU, A. MOLDOVAN und A. MĂRĂRÎNGĂ
Beiträge zur Dosierung des Zykloserins 734

D. POPESCU, R. SCHNEIDER und M. VAENI
Beiträge zur quantitativen Bestimmung des N-(4°-sulfanylphenyls)-Butansultams (1, 4) in Tabletten 734

C. MANDRAVEL und M. GUŢUL
Kolorimetrische Bestimmung der Selensäure 734

S. POPESCU, M. PAPAGHEORGHE
Spektrophotometrische Bestimmung des Kobalts aus Molybdän-Kobalt-Aluminium katalysatoren 735

C. SCODIGOR, M. ALBU und L. POPA
Potentiometrische Bestimmung der Karbonylstoffe in Gegenwart von Hydroperoxyds 736

I. Moldovan: **Die Vielfalt der Auffassungen und Tendenzen im Tätigkeitsbereich der Chemieingenieure.**

Das Ingenieurwesen in der Chemie weist von seinen beiden Aspekten — Theorie und praktische Anwendung — im Verhältnis zu den betreffenden fünf Tätigkeitsbereichen eine unterschiedliche Bewertung auf: Unterricht, Entwicklung, Forschung, Betriebswesen und Organisierung. Es werden die Auffassungen und Tendenzen in diesen Fachbereichen des Chemieingenieurs analysiert. Im ersten Teil des Aufsatzes wird die Entwicklung und der gegewärtige Stand des Chemie-Ingenieurwesens im polytechnischen Unterricht erörtert. Es werden die amerikanische und die deutsche Auffassung über technischen Unterricht dargelegt, die zwei vollkommen entgegengesetzte Ausrichtungen bei der Ausbildung der Ingeniuere im Chemiebereich verfolgen. Es wird auf die Notwendigkeit des Studiums der physikalischen Chemie, der einheitlichen mechanischen und thermischen Operationen, der Chemiereaktionen und der Computertechnik hingewiesen. Ferner wird die Bedeutung der Fortbildungsstudien nach Abschluss des Hochschulstudiums unterstrichen und Beispiele für deren Gestaltung gegeben. Um gewisse Unklarheiten ins reine zu bringen wird der Tätigkeitsbereich des Ingenieurwesens auf dem Gebeit der Chemie erläutert. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Wirkungsweise des Chemie-Ingenieurwesens in Entwicklung, Forschung, Betrieb und Organisierung dargelegt.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 698
D.K. 66(083.9):001.891:65.01

L. Badea, T. Vulpe, Gh. Ivănuş, N. Calciu: **Optimalgestaltung des Materialflusses an einer Äthylenoxid-Anlage durch lineare Programmierung**

Der Aufsatz enthält die Berechnungsergebnisse einer mathematischen Modellierung des Materialflusses in einer Anlage für die Erzeugung des Atylenoxyds.
Auf Grund des Schemas des Materialflusses wurden die Gleichungen der Phasen- und Komponentenbilanz ermittelt. Das mathematische Modell für die Optimalgestaltung des Materialflusses wurde mit Hilfe einer Effizeinzfunktion aufgebaut, die den Maximalwert der in einer Anlage erstellen Äthylenoxydmenge darstellt.
Es werden die Veränderungen der Grössen des Materialflusses im Verhältnis zum ermittelten Optimalprogramm dargelegt, das durch die Lösung des mathematischen Modells mit der Simplexmethode bestimmt wurde.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 694
D.K. 65.012.122:547.422.22—31

A. Cutcutache: **Mathematisches Modell für die Berechnung der Wärmeaustauscher für die Erwärmung einer Flüssigkeit mit Hilfe des Dampfes**

Das vom Verfasser beschriebene mathematische Modell dient zur Optimalgestaltung der Wärmeaustauscher, die als Wärmeübertrager Dampf benützten. Dabei werden die Wärmeaustauschfläche und die Dampftemperatur, im Hinblick auf die Senkung der jährlichen Betriebskosten auf ein Mindestmass bestimmt.
Bei der Ermittlung der Berechnungsrealtionen wurden folgende Faktoren in Betracht gezogen:
— Auswirkung der Entnahme der für den Wärmeaustauscher notwendigen thermischen Energie auf ein Fernheizsystem;
— Einschränkungsbedingungen in bezug auf die Anfangs- und Endtemperatur der erwärmten Flüssigkeit und der thermischen Belastung als Folge des technologischen Prozesses;
— Energieverbrauch für die Förderung der erwärmten Flüssigkeit.
Um die Anwendung des Modells zu erleichtern wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die entsprechende Berechnung für einen Wärmeaustauscher zur Erhitzung irgendeines Fluids auf die Berechnung eines Wasser-Dampf-Wärmeaustauschers zu beschränken. Gleichzeitig wird auf die Verwendung eines Elektronenrechners hingewiesen.
Auf Grund eines konkreten Beispiels werden die Vorteile des Modells unterstrichen, mit dessen Hilfe die jährlichen Betriebskosten eines Wärmeaustauschers gesenkt und der Einfluss der physikalischen und wirtschaftlichen Parameter auf diese Unkosten untersucht werden können.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 699
D.K. 66.045.1.001.57

G. Vasiliu, I. Baciu: **Synthese in der Klasse des Dibenz-p-Dioxyls, II. Synthese des 2-Azetyl-Dibenz-p-Dioxyls und einiger seiner Derivate**

Es wurde das 2-Azetyl-Dibenz-p-Dioxyl synthetisiert und ketonisch und diketonisch mit einer Reihe von aromatischen und heterozyklischen Aldehyden kondensiert.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 706
D.K. 547.653.5

S. Trestianu: **Nichtanalytische Anwendungen der Gaschromatographie**

Der Verfasser erläutert die nichtanalytische Anwendung der Gaschromatographie. Im ersten Teil des Aufsatzes werden die chromatographischen Verfahren zur Messung von physikalisch-chemischen Grössen dargelegt, die dem Gleichgewichtszustand kennzeichend sind: Verteilungskonstanten Gas-Flüssigkeit und Gas-Flüssigkeitsoberfläche, Viral-Interaktionskoeffizeint, Aktivitätskoeffizient, Adsorbionsisotherme und -isothere, Dampfdruck. Desgleichen werden die Verfahren zur Erzielung der freien Enthalpien, der Verdampfungsenthalpien und -enthropien durch das Studium der Temperaturveränderungen einiger der erwähnten Grössen dargelegt. Im gleichen Teil des Aufsatzes wurde das Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche beschrieben, wofür die Technik der thermischen Desorbtion verwendet wird.
Der zweite Teil behandelt die Messverfahren der Grössen, die die zeitliche Entwicklung eines Systems kennzeichnen: Übertragungsgeschwindigkeit und kinetische Konstanten. Es werden die Möglichkeiten und die Grenzwerte der chromatographischen Verfahren in diesem Bereich analysiert und die Verfahren zur Messung der Interdiffusionskoeffizienten in den Gasen eingehend beschrieben.
Der letzte Teil des Aufsatzes ist den Untersuchungsmethoden der chemischen Reaktionen unter chromatographischen Bedingungen gewidmet. Es wird darauf hingewiesen, dass die Uberprüfung der Versuchsergebnisse nur in einfachen Fällen möglich ist, die anschliessend angeführt werden. Gleichzeitig werden die praktischen Möglichkeiten und Anwendungsbereiche der verschiedenen bestehenden Theorien dargelegt.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 709
D.K. 543.544.25

N. Balşanu: **Kontaktierung der Gas-flüssig Phase durch Wirbelentstehung**

Der Verfasser beschreibt das Prinzip des Kontaktierungsverfahrens Gas-Flüssig durch Wirbelentstehung sowie die Vorteile dieses Verfahrens und dessen Anwendungsbereich.
Ferner wird der Prozess theoretisch begründet und die allgemeinen Gleichungen abgeleitet, die die Massenübertragung zwischen den in Kontakt befindlichen Gas-Flüssig-Phasen bei der Wirbelentstehung kennzeichnen. In den Rahmen der theoretischen Entwicklung wurde ein neuen Gleichartigkeitskriterium B, eingeführt, das für die Massenübertragung durch Diffusion bei der Wirbelkontaktierung Gas-Flüssig spezifisch ist.
Abschliessend wird eine experiementelle Anwendung des Verfahrens für die Reinigung der Industrieabwasser beschrieben.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 716
D.K. 66.015.23:628.543

SOMMAIRE

I. MOLDOVAN

La pluralité de conception et tendances dans le domaine de l'industrie chimique 689

L. BADEA, T. VULPE, GH. IVĂNUȘ, N. CALCIU

L'optimisation du flux des matériaux dans une installation d'oxyde d'éthylène par le programme linéaire 694

A. CUTCUTACHE

Modèle mathématique pour le calcul des échangeurs de chaleurs destinés au chauffage d'un fluide à l'aide des vapeurs 699

G. VASILIU, I. BACIU

Synthèses dans la classe du dibenzo-p-dioxyne. II. La synthèse du 2-acétyl-dibenzo-p-dioxyne et de certains de ses dérivés 706

S. TRESTIANU

Applications non-analytiques de la chromatographie à gaz 709

M. BALȘEANU

Le contact des phases gaz-liquide par tourbillonage 716

C. MĂTASE

Quelques considérations sur la réduction des impuretés de l'hydroxylamine en vue de l'amélioration de la qualité du caprolactame 721

C. RADOVICI., N. VLAHOVICI et O. MARINESCU

La détermination roentgenographique des dimensions des cristaux dans le domaine submicronique 723

H. KOLCK, I. GROSS et I. FLOREA

L'utilisation dans la chromatographie en phase gaseuse de certains copolymères poreux du styrène avec le divinylbenzéne. I. L'analyse du chlorediméthyléther 729

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. RIZESCU et M. STERESCU

Nouvel appareil pour l'étude de la stabilité des médicaments en conditions non-isothermes 733

M. MEDIANU, A. MOLDOVAN et A. MĂTĂRÎNGĂ

Contributions au dosage de la cyclosérine 734

D. POPESCU, R. SCHNEIDER et M. VAENI

Contributions à la détermination quantitative du N-sulfanyl-phényl)-butane-sultame (1, 4) dans les comprimés.... 734

C. MANDRAVEL et M. GUȚUL

La détermination colorimétrique de l'acide sélénieux 734

S. POPESCU et M. PAPAGHEORGHE

La détérmination spectrofotometrique du cobalt des catalisators à molibden-cobalt-aluminium..... 735

C. SCODIGOR, M. ALBU and L. POPA

La determination potentiometrique des substances carboniliques in presence du hidroperoxids-isopropilbenzene.... 736

I. Moldovan: **La pluralité de conception et tendances dans le domaine de l'industrie chimique.**

L'art des ingénieurs chimiques sous ses deux aspects est entendu d'une façon différente, selon les cinq domaines d'activité où il est appliqué: enseignement, établissement des projets, recherche,exploitation et organisation. L'article analyse les conceptions et les tendances dans le domaine de ces activités professionnelles.

Dans la première partie, on analyse l'évolution et l'état actuel de l'art des ingénieurs chimiques dans l'enseignement polytechnique. On présente les conceptions américaines et allemandes sur l'enseignement technique, ces deux systèmes étant les extrêmes dans le domaine de la chimie. On insiste sur la nécessité d'étudier la chimie physique, les opérations mécaniques et thermiques unitaires, les réactions chimiques du point de vue des ingénieurs et la technique de computation. On souligne l'importance des études postuniversitaires, avec des exemples. sur leur contenu. Afin de tirer au clair certaines confusions, on discute le domaine d'activité et les objectifs de base de l'art des ingénieurs chimiques. Dans la seconde partie du travail on va voir de quelle manière cet art intervient dans l'établissement des projets, la recherche, l'exploitation et l'organisation.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 689
C.D. 66 (083.9):001.891:65.01

L. Badea, T. Vulpe, Gh. Ivănuș, N. Calciu: **L'optimisation du flux des matériaux dans une installation d'oxyde d'éthylene par le programme linéaire**

L'article présente les résultats du calcul par modelage mathématique du flux de matériaux dans une installation d'oxyde d'éthylène. En se basant sur le schéma du flux de matériaux, on a établi les équations du bilan par phases et composants. Le modèle mathématique pour l'optimisation du flux de matériaux a été réalisé à l'aide d'une fonction d'efficience représentant la valeur maximum de la quantité d'oxyde d'éthylène produite par l'installation et celle des restrictions constituées en se servant des équations du bilan des matériaux.

On indique aussi les modifications des valeurs du flux de matériaux conformément au programme optimum déterminé par la résolution du modèle mathématique, à l'aide de la méthode Simplex.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 694
C.D. 65.012.122:547.422.22–31

A. Cutcutache: **Modèle mathématique pour le calcul des échangeurs de chaleurs destinés au chauffage d'un fluide à l'aide des vapeurs**

Le modèle mathématique déctir dans l'article est destiné à la détermination des dimensions optima des échangeurs de chaleur dans lesquels on utilise comme agent thermique chauffant la vapeur. En d'autres termes, il permet de déterminer la surface d'échange de chaleur et la température de la vapeur pour lesquelles les frais annuels e'exploitation sont minimums.

Les éléments suivants ont été pris en considération lors de l'établissement des relations de calcul:

Les éléments suivants ont été pris en consideration lors de l'établissement des relations de calcul:

— les conséquences sur un système de production simultanée d'énergie thermique et électrique du prélèvement sur celui-ci de l'énergie nécessaire à l'échangeur de chaleur;

— les conditions restrictives concernant la température initiale et finale du fluide chauffé et la charge thermique, imposées par le processus technologique;

— la consommation d'énergie pour le transport du fluide chauffé.

En vue de faciliter l'emploi du modèle, on indique la possibilité de réduire le calcul concernant un échangeur de chaleur utilisé pour le chauffage d'un fluide, quelconque, au calcul d'un échangeur de chaleur eau-vapeur. On présente également l'algorythme et le schéma bloc qui permettent d'effectuer les calculs au moyen d'une calculatrice électronique numérique. A l'aide d'un exemple concret, on fait ressortir les avantages du modèle qui consistent dans la possibilité de réduire les frais annuels d'exploitation des échangeurs de chaleur et d'étudier l'influence sur ces frais des paramètres physiques et économiques.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 699
C.D. 66.045.1.001.57

G. Vasiliu et I. Baciu: **Synthèses dans la classe du dibenzo-p-dioxyne II.**

La syntèse du 2-acétyl-dibenzo-p-dioxyne et de certains de ses dérivsé

Les auteurs ont synthétisé le 2-acétyl-dibenzo-p-dioxyne qui a subi une condensation cétonique et dicétonique par une série d'aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 706
C.D. 547.653.5

S. Trestianu: **Applications non-analytiques de la chromatographie à gaz**

L'intention de l'auteur est de présenter d'une manière illustrative les applications non-analytiques de la chromatographie à gaz. Dans la première section sont exposés les procédés chromatographiques utilisés pour le mesurage de certaines valeurs physico-chimiques caractéristiques de l'état d'équilibre: constantes de répartition gaz-liquide et gaz-surface du liquide, cœfficients d'interaction, cœfficients d'activité, isothermes et isostères d'adsorption, pressions de vapeurs.

On expose aussi les méthodes employées pour l'obtention des enthalpies et entropies de vaporisation et d'excès par l'étude de la variation avec la température de certaines des valeurs citées. Dans cette même partie de l'article on a inclus la description de la méthode de détermination des surfaces spécifiques à l'aide de la technique de la désorption thermique.

La seconde partie du travail traite des méthodes de mesure des grandeurs qui caractérisent l'évolution dans le temps d'un système: grandeurs de transport et constantes cinétiques.

On analyse les possibilités et les limites des méthodes chromatographiques dans ce domaine et on décrit plus en détail les procédés utilisés pour le mesurage des cœfficients d'inter-diffusion dans les gaz.

La dernière partie de l'article est consacrée aux méthodes d'étude des réactions chimiques en régime chromatographique. Il est démontré que la mise en valeur des résultats expérimentaux est possible seulement dans certains cas simples qui sont indiqués.

Le domaine et les possibilités pratiques d'application des diverses théories existantes sont aussi analysés.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 709
C.D. 543.544.25

M. Balșanu: **La contact des phases gaz-liquide par tourbillonage**

L'article présente le principe du procédé de contact gaz-liquide par tourbillonnement, en exposant les avantages de ce procédé et les domaines d'utilisation.

L'auteur présente aussi la base théorique du processus qui caractérise le transfert de masse par tourbillonnement entre les phases gazeuses et liquides mises en contact.

Dans le développement théorique on a introduit un nouveau critérium de similitude (B)., caractéristique pour le transfert de masse par diffusion dans le cas de tourbillonage gaz-liquide.

La dernière partie de l'article expose une application expérimentale du procédé à l'épuration des eaux industrielles.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 12, p. 716
C.D. 66.015.23:628.543

I. Moldovan

PLURALITATEA DE CONCEPŢII ŞI TENDINŢE ÎN DOMENIUL INGINERIEI CHIMICE. I

În dezvoltarea industriei chimice din ultimii 25 de ani se poate remarca un evident salt cantitativ şi calitativ, care în esenţă derivă din următorii factori de progres:

— Intensa acumulare de studii şi date noi în domeniul chimiei pure, a chimiei aplicate şi a ingineriei chimice. Pe baza datelor statistice se susţine că informaţiile chimice înregistrează o creştere anuală de 9% şi că în perioada anilor 1950—1960 cunoştiinţele fundamentale şi aplicative în chimie s-au dublat. Numai în Chemical Abstract sînt recenzate anual peste 240 000 de articole de reviste şi de brevete.

— Apariţia după anul 1945 a unor descoperiri ştiinţifice importante (radarul, reacţiile nucleare, televiziunea, macromoleculele sintetice, rachetele), cît şi existenţa unor studii speciale în domeniul fizicii şi al biologiei. Studiul corpurilor solide, de exemplu, a deschis drumul electronicii şi al computării, a vitezei de calcul, care permite lărgirea orizontului de lucru a inginerilor. Aceste descoperiri, care caracterizează epoca actuală, au impus un efort de inventivitate şi sectorului chimic.

— Recunoaşterea la nivelul conducătorilor de state, a necesităţii cercetării ştiinţifice, ca un prim factor de progres. Ca urmare a apărut preocuparea de a concretiza rapid şi eficient cercetarea de laborator în construcţii industriale. De asemenea, a apărut necesitatea de a avea invenţii proprii şi complexul de cunoştinţe proprii privind realizarea lor în industrie denumită Know-How.

În această etapă de mare progres, ingineria chimică sub ambele sale aspecte, teoretic şi aplicativ, are un rol deosebit de important. Pornind însă pe linia celor cinci activităţi profesionale de bază a inginerilor chimişti, de învăţămînt, de cercetare, de proiectare, de exploatare şi de organizare tehnică, ingineria chimică este înţeleasă diferit, după unghiul de vedere profesional de specialitate. De aici apare pluralitatea de concepţii şi tendinţe în domeniul ingineriei chimice, care uneori poate duce la confuzii sau la o cuprindere parţială a acestui domeniu complex de activitate inginerească, precum şi necesitatea de a examina ingineria chimică sub cele cinci aspecte profesionale: învăţămînt, proiectare, cercetare, exploatare şi organizare (R.O.).

1. Ingineria chimică în cadrul învăţămîntului universitar

În stadiul actual al tehnicii, de ştiinţă aplicată şi nu de empirism, în principiu pot exista două concepţii limită, în ceea ce priveşte posibilitatea rezolvării problemelor profesionale şi anume: individuală şi colectivă.

În concepţia americană inginerul chimist (B.S.) este pregătit pentru proiectare, exploatare şi organizarea tehnică a muncii la nivel de concepţii, calcul şi supraveghere, în vederea unor activităţi tipic individuale. Pentru cercetare corespunde pregătirea inginerilor la nivel superior de învăţămînt (M.S. şi Ph.D.). În general, în S.U.A., nu se poate vorbi de un sistem unitar de învăţămînt (fig. 1) existînd şi în prezent 106 planuri de învăţămînt de „Chemical Engineering", aprobate de E.C.P.D. (Engineer Council of Professional Development) şi de A.I.Ch.E. (American Institut of Chemical Engineers).

Confuzia este mărită şi prin sensul dublu al cuvîntului „engineering" care pe de o parte este similar cu „génie" în limba franceză şi înseamnă studiul tehnic la nivel superior, de exemplu mechanical engineering, sau génie mechanic, egal cu studiul superior de mecanică, iar pe de altă parte înseamnă un domeniu special de învăţămînt, de exemplu chemical engineering, sau génie chimique, egal cu procese unitare şi aparate, deci ingineria chimică ca atare.

Principala şcoală politehnică din S.U.A. pentru obţinerea gradului de inginer chimist B.S.Ch.E. (Bachelor of Science in Chemical Engineering) este M.I.T.-ul din Boston (Massachusetts Institute

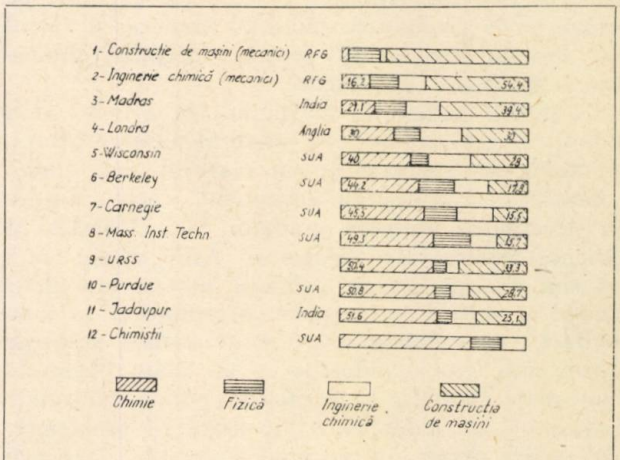


Fig. 1. Diferite sisteme de învăţămînt tehnic universitar de chimie [12].

of Technologie). Încă din anul 1915 la acest institut A. D. Little introduce noțiunea operațiunilor unitare fundamentale, deci a operațiunilor mecanice și termice, care se repetă sistematic în tehnologiile chimice. Primul manual de Operații Unitare apare în anul 1923, autorii fiind prof. Walker, Lewis și McAdams, tot de la M.I.T. Operațiile unitare mecanice și termice formează primul obiectiv concret de inginerie chimică, la care cu timpul s-au adăugat și alte obiecte de studii, tot de inginerie chimică. În prezent, de exemplu la Carnegie Institut of Technology din Pittsburgh/Pa., o universitate tehnică cu 3 800 de studenți (decan prof. H. L. Toor), există unsprezece profesori, care predau ingineria chimică sub formă de cursuri complexe, cu utilizarea modelelor matematice pentru înțelegerea și calculul aparatelor și a proceselor chimice.

Ca un principiu de învățămînt în S.U.A., pregătirea din liceu (High School) la chimie și matematică, împreună cu primii doi ani de facultate, formează un sistem unitar de învățămînt de bază. În primii doi ani de curs universitar se completează cunoștințele acumulate la liceu și prin cursurile de fizică, chimie fizică, elemente de mașini și sociologie (organizarea muncii) se acordă o pregătire de bază, adecvată înțelegerii cursurilor din anii superiori.

Cursurile în general au mai mult un caracter științific, care se reflectă și la temele de cercetare și la lucrările de doctorat de inginerie chimică, care nu se mai deosebesc de lucrările de chimie fizică și de matematică pură. Absolvenții de inginerie chimică sînt însă obișnuiți de a prelucra problemele inginerești cu ajutorul calculatoarelor analoage, digitale și hibride (tehnologia computării . Multe cursuri se urmăresc pe bază de filme și de diapozitive.

În cursul superior universitar pentru sistematizarea și înțelegerea mai competentă a problemelor fundamentale se aplică principiul repetării unor discipline. Astfel, în afară de cursul de chimie fizică, apar atît cursuri separate de termodinamică și cinetică aplicată cît și cursul pentru determinarea constantelor fizice; iar alături de cursurile de operații fundamentale cum sînt cele mecanice și termice, apare cursul de fenomene de transport, (dinamica fluidelor, transfer de masă, transfer de căldură) cursurile de calcul și de proiectarea utilajelor chimice, și cursul de „Process Engineering" pentru concepția și proiectarea proceselor tehnologice.

Sistemul actual de învățămînt în S.U.A. fiind considerat ca depășit, s-a analizat nivelul învățămîntului de inginerie și s-a elaborat un studiu „Gooals of Engineering Education", care conchide la necesitatea obținerii gradului M.S. (Master of Science) pentru titlul de inginer. Acest studiu arată că sînt mai importante calitățile profesorului decît cursul în sine și se propune ca profesorul să aibă la bază și un stadiu de activitate industrială, deoarece absolvenții trec în industrie cu un mare bagaj de cunoștințe teoretice și cu foarte puține cunoștințe industriale de Know-How; se arată că problemele industriale impun nu o soluție oarecare ci cea mai bună soluție; că cursurile ar trebui să se împartă în mod egal între științele de bază (basic science), științele „engineering" și proiectare (engineering design) și numai 13% din orele de curs să fie consacrate sociologiei și științelor umanistice. Se discută posibilitatea bifurcării planului de învățămînt la nivel superior, și anume: unul cu o pregătire mai mult teoretică, și altul care să corespundă cerințelor practice ale industriei, sistem adoptat de unele institute tehnologice.

Plecînd de la ideea că stadiul actual al științei și tehnicii impune o pregătire inginerească de un nivel superior, care nu poate fi însușit în 4—5 ani de facultate, în S.U.A. se acordă o importanță deosebită completării studiilor universitare prin „Studii de contact" efectuate paralel cu primii 5 ani de activitate profesională. Fără primii 5 ani de studii suplimentare efectuate la începutul carierei, inginerul se zice că valorează numai pe jumătate. Expresia „first five years" este similară ca circulație, cu „cei 7 ani de acasă", utilizată la noi pentru a se arăta nivelul de bună creștere al cuiva. Aceste studii de contact au loc pe trei căi: în cadrul întreprinderilor industriale sub formă de cursuri săptămînale; în cadrul facultăților — în parte cu acordare de certificate de absolvire —; și în cadrul programelor „Today" organizate de asociațiile profesionale de ingineri, cheltuielile fiind suportate de întreprindere și de cursanți.

În cadrul acestor preocupări numai în acest an au fost tipărite următoarele cursuri post universitare: modele matematice pentru optimizarea proiectării; analiza numerică; ingineria statistică; management în activitatea de proiectare; introducere în analize de inginerie chimică.

O activitate intensă de educație tehnică post-universitară are loc și în cadrul asociației inginerilor chimiști A.I.Ch.E. prin congrese, simpozioane, mese rotunde și seminarii cu plată. Seminariile de „Continuing Education" din acest an cuprind următoarele cursuri: analiza reactoarelor chimice; poliolefine — teorie și practică; cinetica proceselor chimice; eficacitatea economică a proceselor și managementul în cercetare; dinamica de management și stabilirea efectivă a deciziilor; ingineria economică; curs de aparate de măsură; sistemul digital de control al proceselor; modele matematice pentru optimizarea proiectării; analize numerice; inginerie statistică; conducerea proiectării; simularea instalațiilor chimice; introducerea analizei de inginerie chimică; curs de computare și de controlul modern al instalațiilor chimice.

Întreprinderile American Oil Comp. și Amoco Chemicals Corp. din Chicago au organizat în timpul iernii anului 1966/67 un ciclu de studii de contact cu un număr de 30 de cursuri în probleme specifice domeniului petrochimic, de exemplu: inginerul chimist în cercetarea și dezvoltarea petrochimică; inginerul chimist în management; statistica matematică pentru instalații-pilot; automatizarea instalațiilor-pilot; dezvoltarea proceselor tehnologice petrochimice; termodinamica gazelor solubilizate în hidrocarburi la presiuni și temperaturi înalte; coroziunea (cauze, efecte, metode de determinare și protecția de suprafață); acțiunea hidrogenului din gazele de rafinării asupra instalațiilor petrochimice; gazele de eșapament de la autocamioane; majoritatea temelor fiind de inginerie chimică.

Sistemul american de învățămînt universitar pentru inginerii chimiști cu cursuri speciale de inginerie chimică și cu nivelurile de B.S., M.S. și Ph.D. se aplică și în Anglia cu următoarele deosebiri: pregătirea preuniversitară mai temeinică în chimie, matematică și fizică în cadrul liceelor la nivel superior „Grammar School"; durata cursurilor universitare este de trei ani pentru B.S., de încă doi ani pentru M.S., sau de trei ani pentru Ph.D.; admiterea și recomandarea la universitate cît și pregătirea pentru examene are loc în cadrul colegiilor (College), anexă universitară tipic engleză de cămin științific; posibilitatea de a obține o diplomă universitară de tehnologie prin combinarea studiilor la College și cu practica industrială, pe o perioadă de patru ani; după absolvire se cere o practică industrială de trei ani pentru a putea deveni membru în „Institution of Chemical Engineers". Universitățile și colegiile tehnice organizează și cursuri postuniversitare de un an în domeniul ingineriei chimice.

În cadrul universităților engleze se cere tuturor participarea la lucrările de cercetare în grupe de lucru, succesele în cercetare asigurînd certe posibilități de a avansa. În acest sens se utilizează curent expresia „publică sau mori" cît și calificativul cinic dat lucrărilor de cercetare din învățămînt de „propagare de pseudo-străluciri în probleme inexistente". Normal este vorba de o exagerare, care însă denotă o situație reală: întreprinderile chimice nu sînt mulțumite cu pregătirea prea teoretică a inginerilor chimiști. Aceștia sînt pregătiți în domeniul cercetării, — pentru cercetarea fundamentală cu probleme de fenomene de transport; în domeniul proiectării, — în calcule de dinamica proceselor, în proiectare de utilaje și instalații cît și în tehnica computării. În aceste condiții cercetarea de laborator pentru noi produse se efectuează de chimiști și de fizicieni, iar exploatarea uzinelor chimice de ingineri mecanici. Ca urmare apare nemulțumirea uzinelor chimice care ar dori ca pregătirea inginerilor chimiști la nivel superior să se bifurce în teoretică și practică.

În concepția germană pentru a rezolva mai ales problema trecerii de la cercetarea de laborator la instalații industriale, se aplică sistemul colaborării în cadrul unor echipe de specialiști formate din chimiști, ingineri, fizicieni și matematicieni, exemplul clasic fiind modul de realizare a primei instalații de amoniac sintetic pe baza lucrărilor lui Haber în colaborare cu constructorul mecanic Bosch. În consecință unii consideră concepția americană de „Chemical Engineer" ca o soluție hibridă corespunzînd unei pregătiri universitare de compromis între chimiști și ingineri și în defavoarea cunoștințelor de chimie.

În sistemul universitar german în cadrul a opt semestre de curs, primele patru semestre terminate cu un examen de stat și al optulea cu o lucrare de diplomă, se formează ca specialiști: chimiști tehnologi, ingineri mecanici de inginerie chimică și ingineri mecanici de construcții de mașini. În principiu diversificarea programului de învățămînt are loc în vederea însușirii cunoștințelor de bază a specialiștilor cu care urmează să se colaboreze, deci pentru însușirea unui limbaj comun, accentul fiind pus pe specializarea în chimie.

Studiul universitar în domeniul ingineriei chimice (Gebiet der Verfahrenstechnick) a luat ființă în anul 1928 la Politehnica din Karlsruhe sub denumirea „Institutul pentru construcția de aparate" de sub conducerea prof. E. Kirschbaum. În anul 1957 la toate politehnicile din R. F. a Germaniei în afară de catedra și institutul tradițional de construcții de aparate de inginerie chimică (Apparatebau und Verfahrenstechnik) apare separat catedra și institutul pentru ingineria mecanică, (Mecanischen Verfahrenstechnik).

În principiu, programul de învățămînt cuprinde, ca mari capitole, cursul de chimie, fizică, inginerie chimică și mecanică, însă după specializarea respectivă și în proporții diferite (v. fig. 1).

Astfel, în învățămîntul tehnic pentru chimiști tehnologi în semestrele trei și patru se predau circa 100 de ore de curs pentru operații unitare, tehnica reacțiilor chimice, dinamica proceselor chimice, elemente de optimizare și de reglare, cît și pentru proiectarea instalațiilor chimice. Lucrările practice la aceste cursuri au loc într-o perioadă de șase pînă la opt săptămîni și cuprind douăzeci de teme din domeniul operațiilor unitare mecanice și termice, din tehnica reacțiilor chimice cît și din tehnica de reglare.

Programul de învățămînt pentru inginerii mecanici de inginerie chimică (Verfahrenstechnicker), cuprinde circa 16,2% cursuri de chimie, 29,4% cursuri de fizică și de inginerie chimică și 54% cursuri de construcție de mașini. La această facultate ingineria chimică se predă în cadrul a circa 200—300 de ore de curs și 100—200 de ore pentru lucrările practice.

La o politehnică nou înființată, de la Dortmund, de exemplu, la facultatea de chimie există zece catedre de chimie, din care cîte două pentru chimia anorganică, chimia organică și chimia fizică, cîte o catedră pentru biochimie, chimia analitică, chimie teoretică și chimia cristalelor; în schimb există trei catedre pentru ingineria chimică și nici o catedră pentru tehnologia clasică. În anul 1957, la Congresul federației europene de inginerie chimică de la Amsterdam, s-a căzut de acord ca să se introducă în domeniul ingineriei chimice, studiul tehnic al reacțiilor chimice sub denumirea de „Chemical Reaction Engineering" (Génie de la reaction chimique, Chemische Reaktionstechnik). Această nouă disciplină permite ca pe baza parametrilor de reacție, a studiului dimensiunii și a formei reactoarelor, asigurării bilanțului termic și energetic, deci prin împletirea calculelor de cinetică de reacție cu studiul fenomenelor hidrodinamice macrocinetice să se poată realiza reacțiile chimice la scară industrială în condiții optime. Astfel, în sistemul german programul de învățămînt cuprinde, ca o disciplină independentă, ingineria reacțiilor chimice.

În sistemul german activitatea post-universitară și colaborarea între specialiști are loc în cadrul asociațiilor profesionale (de exemplu V.D.I. și Dechema) prin congrese, simpozioane și cursuri post-universitare. Aceste studii suplimentare se consideră necesare deoarece în sistemul universitar german nu are loc o pregătire completă universitară de ingineria reacțiilor chimice și de tehnica computării. Din datele din literatură rezultă că, în cadrul uzinei

Hoechst, 2 900 de angajaţi au urmat cursurile de pregătire postuniversitară. Recent, zece centre universitare au fost dotate cu computere.

Colaborarea între chimiştii tehnologi şi mecanicii de inginerie chimică începînd din luna iunie anul 1934 are loc în cadrul V.D.I. prin asociaţia „Verfahrenstechnische Gesellschaft" în 15 grupe de lucru: distilarea, rectificarea şi extracţia; tehnica uscării; cristalizarea; tehnica mărunţirii; separarea mecanică a soluţiilor; procese de amestecare; reologie; tehnica nucleară; schimbătoare de căldură şi evaporatoare; tehnica temperaturilor înalte; tehnica presiunilor înalte; tehnica vidului; elementele constructive în confecţionarea utilajelor; luarea probelor şi tehnica dirijării reacţiilor.

În cadrul Asociaţiei Dechema (Der Deutschen Gesellschaft für Chemischen Apparatewesen) are loc o activitate intensă de colaborare în cadrul a trei grupe de specialitate: ingineria reacţiilor chimice; protecţia de suprafaţă şi materiale pentru construcţia aparatelor chimice. De exemplu, grupa ingineria reacţiilor chimice cuprinde sub-grupele de lucru: cataliza eterogenă; reacţii în stare gazoasă şi în flacără; cinetică şi mecanisme de reacţie; reacţii de polimerizare; reacţii fotochimice; procese electrochimice şi reacţii tehnice (probleme de macrocinetică şi de optimizare). In acest cadru au loc şi seminarii de inginerie chimică, ca de exemplu „Proiectarea instalaţiilor chimice de mare capacitate" cu o taxă de participare de 250 mărci.

Aceste două concepţii limită de învăţămînt politehnic, concepţia americană şi concepţia germană, se aplică şi în alte ţări ca atare sau sub o formă intermediară aşa cum rezultă şi din figura 1. În toate ţările există introdusă, sub o anumită formă, studiul postuniversitar şi organizarea sistematică a comunicărilor ştiinţifice. În condiţiile actuale în toate ţările se discută măsurile care sînt necesare pentru îmbunătăţirea sistemului de învăţămînt tehnic în vederea pregătirii inginerilor, ca să poată răspunde în activitatea lor profesională la toate problemele teoretice şi practice.

2. Domeniul ingineriei chimice

Deşi se poate afirma că ingineria chimică a existat sub o formă empirică încă în secolul trecut, o dată cu apariţia industriei chimice de mare tonaj, totuşi ca o ştiinţă teoretică şi ca o disciplină tehnică independentă, ia fiinţă abia în decada 1920—1930 cînd s-a introdus studiul operaţiilor fundamentale din industria chimică pe bază de chimie fizică, fizică şi matematică analitică, utilizînd relaţiile teoretice astfel obţinute, în cadrul calculelor de proiectare a utilajelor şi proceselor chimice.

Denumirea de inginerie chimică derivă din noţiunea americană de Chemical Engineering adoptată de francezi ca Génie Chimique şi de germani ca Chemie Ingineur Technic. În nomenclatura germană a apărut apoi o noţiune mai largă Verfahrenstechnik, tehnica proceselor, subînţelegînd prin această noţiune posibilitatea aplicării ingineriei chimice şi în alte sectoare industriale. Acest termen s-a adoptat în R. F. a Germaniei, R.D.G., Austria şi Elveţia. În Uniunea Sovietică se utilizează termenul de Osnovnîe Proţesî i Apparatî adică procese fundamentale şi aparate, denumire sub care figurează această disciplină şi în sistemul de învăţămînt din Republica Socialistă România.

Definiţia cea mai veche a ingineriei chimice se consideră că a fost formulată în anul 1938 de A. B. Newman sub o formă încă puţin concisă şi anume: „Ingineria chimică este legată de dezvoltarea şi aplicarea procedeelor de producţie în care intervin schimbări chimice şi fizice ale materiei. Aceste procedee pot fi divizate într-o serie coordonată de procese chimice unitare şi de operaţii fizice. Cadrul de lucru al specialiştilor în acest domeniu se referă mai ales la proiectele de construcţie, la funcţionarea utilajelor chimice şi a instalaţiilor în care au loc operaţiile şi procesele unitare".

Definiţia dată în anul 1955 de prof. Ioseph Cathala este mai concisă: „Ingineria chimică este arta de a concepe, de a calcula, de a desemna, de a dispune construirea şi de a dispune funcţionarea aparatelor în care se efectuează la scară industrială o reacţie chimică oarecare, sau toate operaţiile de analiză imediată" (în sensul operaţiilor chimice).

În definiţiile vechi în noţiunea de operaţii unitare se încadrau şi procesele chimice unitare bazate pe similitudinea de operaţii de natură chimică, de exemplu, sulfonarea, nitrarea, clorurarea, oxidarea, hidrogenarea, cataliza etc. procese cu posibilităţi reduse de generalizare în comparaţie cu operaţiile unitare de natură fizică. Operaţiile unitare chimice se aplică cel mult, ca un cadru de sistematizare la studiul tehnologiilor chimice-organice. Se pare că şi clasificarea ingineriei chimice teoretice, în domenii de pură specialitate după operaţiile unitare fizice, prezintă anumite defecţiuni, astfel absorbţia, rectificarea şi extracţia deşi sînt operaţii unitare distincte, totuşi din punct de vedere fizic au o bază comună, transferul de masă. Se întrevede deci posibilitatea spre o sistematizare mai generală care va tinde la o mai bună împărţire a operaţiunilor unitare de natură fizică. O asemenea tendinţă s-a şi concretizat prin împărţirea operaţiilor unitare fizice în operaţii unitare mecanice şi termice. Înglobarea studiului ingineriei reacţiilor chimice, în domeniul ingineriei chimice, va impune după o perioadă necesară de maturizare şi mai mult o nouă sistematizare.

Ingineria chimică şi-a conturat un domeniu independent de activitate cu metode proprii de lucru, avînd ca bază teoretică unele domenii ştiinţifice fundamentale ca chimia, fizica, chimia fizică şi matematica; ca bază tehnică, industria chimică şi ca bază economică, posibilitatea de a optimiza activitatea tehnică şi organizatorică din industrie prin sisteme adecvate de computare.

Anumite discuţii şi interpretări contradictorii privind obiectul şi limitele acestui domeniu rezultă din unele activităţi paralele care au loc de fapt în cadrul aceluiaşi cerc de preocupări de inginerie chimică. Astfel, domeniul ingineriei chimice prezintă o dublă particularitate: ingineria chimică este o ştiinţă aplicativă independentă avînd obiective precise, cu cercetări fundamentale proprii şi cu o metodologie proprie; Ingineria chimică este în acelaşi timp o ştiinţă care coordonează şi utilizează ca bază teoretică o serie de discipline fundamentale, independente la rîndul

lor. Ca o știință tehnică ingineria chimică se caracterizează printr-o activitate proprie teoretică și paralel printr-o activitate precisă tehnico-aplicativă. În general, se poate remarca o rămînere în urmă pe linia tehnico-aplicativă datorită mai ales lipsei unei sistematizări sau maturizări în anumite activități teoretice. De exemplu, studiul tehnic al reacțiilor chimice este sub nivelul de maturizare atins de studiul proceselor unitare.

Se poate spune că aceeași pluralitate de concepție apare și dacă se ia în considerare obiectivele de bază ale ingineriei chimice. Astfel, ingineria chimică ca știință,— se ocupă de analiza teoretică și de cunoașterea fundamentală a fenomenelor care au loc la operațiile din industria chimică, de cunoașterea operațiilor tipice, care comportă în mod inevitabil o schimbare a materiei, o schimbare de stare, de fază, de compoziție, fie pe linia fizică, fie pe linia chimică. Ingineria chimică, ca o tehnică inginerească,— pe baza studiilor teoretice dirijează și precizează metodele cele mai adecvate de lucru, care se aplică în activitatea de proiectare (ingineria de proiectare), în activitatea de cercetare (ingineria de cercetare), în activitatea de exploatare științifico-tehnică a instalațiilor chimice (ingineria de exploatare), și în organizarea științifică a muncii, (ingineria de organizare economică).

Bibliografie

1. *** C.E.P., iun. 1968, p. 18.
2. Patat, F. În: Chem. Ing. Techn., **36**, nr. 4, april. 1964, p. 367—370.
3. Hobler, T. În: Génie chimique **93**, nr. 3, mart. 1965, p. 65—74.
4. Kenard, R. R. În: Chem. Eng. **75**, 17, aug. **12**, 1968, p. 172—174.
5. *** C.E.P., **64**, nr. 7, iul. 1968, p 134.
6. Danckwerts, P. B. În: Génie chimique, **91**, nr. 5, mai 1964, p. 129—137.
7. Hellintch, L. În: Génie chimique, **91**, nr. 4, apr. 1964, p. 97—100.
8. Ellwood, P. În: Chem. Eng., **73**, nr. 20, 26 sept., 1966, p. 103—124.
9. Sellers, E. S. În: Chem. Ing. Techn., **38**, nr. 3, mart. 1966, p. A, 227—231.
10. Marshall, W. R. În: Chem. Ing. Techn., **38**, nr. 9, sept. 1966, p. A. 1 303—1 309.
11. Kieszkalt, S. În: Chem. Ing. Techn., **40**, nr. 18, sept. 1968, p. A. 1 311—1 317.
12. Miessner, H. În: Chem. Ing. Tech., **34**, nr. 11, noiemb. 1962, p. 725—727.

△ △ △

Conferința Republicană de Chimie Analitică

24—28 septembrie 1969
CONSTANȚA

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Secția de Chimie, organizează la Constanța, în zilele de 24—28 septembrie 1969, Conferința Republicană de Chimie Analitică, cu următoarele secții:

Secția I — Metode chimice de analiză
Secția II — Metode fizice de analiză
Secția III — Construcții de aparate și dispozitive folosite în în analiza chimică
Secția IV — Automatizarea măsurărilor analitice și tehnica măsurărilor automatizate

Cei care doresc să participe la lucrările conferinței urmează să completeze talonul de participare care se va trimite prin instituții și să-l expedieze pînă la data de 1 ianuarie 1969.
Cei care doresc să prezinte referate și comunicări, sînt rugați să expedieze rezumatele lucrărilor, în 3 exemplare, în limbile română și engleză (maximum 500 cuvinte), pînă la data de 15 februarie 1969.
Propunerile vor fi selecționate pe baza acestor rezumate și pînă la 1 aprilie 1969, se va comunica rezultatul pentru lucrările introduse în program.
Întreaga corespondență va fi expediată pe adresa:
Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Secția Chimie — Pentru Comitetul de organizare al Conferinței Republicane de Chimie Analitică, Calea Victoriei nr. 118, Etaj I, Sector 1.

L. Badea, T. Vulpe, Gh. Ivănuş şi N. Calciu

OPTIMIZAREA FLUXULUI DE MATERIALE AL UNEI INSTALAŢII DE OXID DE ETILENĂ, PRIN PROGRAMARE LINIARĂ

Într-o lucrare anterioară [1] a fost prezentat modul general de elaborare al unui model matematic pentru fluxul de materiale dintr-o instalaţie petrochimică.

În prezenta lucrare sînt expuse o serie de rezultate obţinute prin modelarea matematică a fluxului de materiale din instalaţia de oxid de etilenă de la Combinatul petrochimic—Ploieşti.

Fiind vorba de o instalaţie în funcţiune, s-a căutat optimizarea fluxului de materiale fără efectuarea de modificări constructive importante.

Modelele elaborate au diferit între ele prin numărul de restricţii şi prin expresia funcţiei de eficienţă considerate.

1. Schema fluxului de materiale al instalaţiei

Pe baza procesului tehnologic au fost întocmite mai multe variante ale schemei fluxului de materiale, diferind între ele prin numărul fazelor considerate.

Alegerea unui număr mare de faze a dus la modele matematice cu un număr mare de ecuaţii, a căror rezolvare a fost foarte dificilă. Schemele cu un număr redus de faze au dus la modele matematice mai simple, dar rezultatele obţinute au avut o precizie necorespunzătoare şi interpretarea lor a fost complicată.

S-a ales schema prezentată în figura 1, care a dus la un model matematic relativ simplu, satisfăcînd în acelaşi timp în mod acceptabil cerinţele de precizie şi interpretare a rezultatelor.

Notaţii

g_j este greutatea tuturor componenţilor care alimentează faza j, în unitatea de timp;

f_{ij} — greutatea componentului i în produsul proaspăt care alimentează faza j în unitatea de timp;

a_{ij} — raportul dintre greutatea componentului i în amestecurile care alimentează faza j în unitatea de timp şi mărimea g_j;

r_{ijj}, r_{ikj} — raportul dintre greutatea componentului i în amestecul care rezultă din faza j, respectiv k, în unitatea de timp, şi alimentează faza j, şi mărimea g_j, respectiv g_k;

p_{ij}, p'_{ij} — raportul dintre greutatea componentului i în produsul principal, respectiv secundar sau rezidual, care rezultă din faza j în unitatea de timp, şi mărimea g_j;

Sa_{ij} — suma rapoartelor a_{ij} pentru o fază dată:

Sr_{ijj}, Sr_{ikj} — suma rapoartelor r_{ijj}, respectiv r_{ikj}, pentru un amestec dat:

Sp_{ij}, Sp'_{ij} — suma rapoartelor p_{ij}, respectiv p'_{ij}, pentru un produs principal, respectiv secundar sau rezidual, dat.

A — etilenă; B — oxigen; C — azot; D — bioxid de carbon; E — apă; F — glicoli; G — etan; H — oxid de etilenă.

Instalaţia de oxid de etilenă s-a considerat formată din următoarele faze:

1 — oxidare;
a 2-a — pregătirea aerului;
a 3-a — separarea oxidului de etilenă (I);
a 4-a — separarea oxidului de etilenă (II);
a 5-a — separarea oxidului de etilenă (III);
a 6-a — oxidarea suplimentară (I);
a 7-a — oxidarea suplimentară (II).

În faza 1 are loc oxidarea directă a etilenei gazoase cu aer, la 250°C, conform reacţiilor:

$$C_2H_4 + 1/2\ O_2 = C_2H_4O$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O.$$

În faza a 2-a, aerul necesar oxidării este filtrat, comprimat şi spălat cu o soluţie de hidroxid de sodiu şi apoi cu apă.

Gazele de reacţie de la faza 1, care conţin circa 1% oxid de etilenă şi o cantitate însemnată de etilenă nereacţionată sînt trimise la faza a 3-a, unde are loc separarea oxidului de etilenă prin absorbţie cu apă demineralizată.

Gazul neabsorbit, care conţine o cantitate însemnată de etilenă, este trimis la faza a 2-a şi de aici la fazele de oxidare suplimentară a 6-a şi a 7-a.

Apa necesară absorbţiei în faza a 3-a provine din faza a 4-a.

În fazele a 4-a şi a 5-a are loc recuperarea oxidului de etilenă din soluţia apoasă provenită de la faza a 3-a, prin stripare şi rectificare.

Alimentarea cu apă proaspătă pentru absorbţie se face la faza a 4-a. O parte din apa necesară fazei a 4-a provine de la faza a 5-a.

Soluţia apoasă de oxid de etilenă de la fazele a 6-a şi a 7-a este trimisă la faza a 3-a.

Apa de absorbţie necesară fazelor a 5-a, a 6-a şi a 7-a provine de la faza a 3-a. O parte din apa rezultată de la faza a 3-a este recirculată pentru absorbţia oxidului de etilenă.

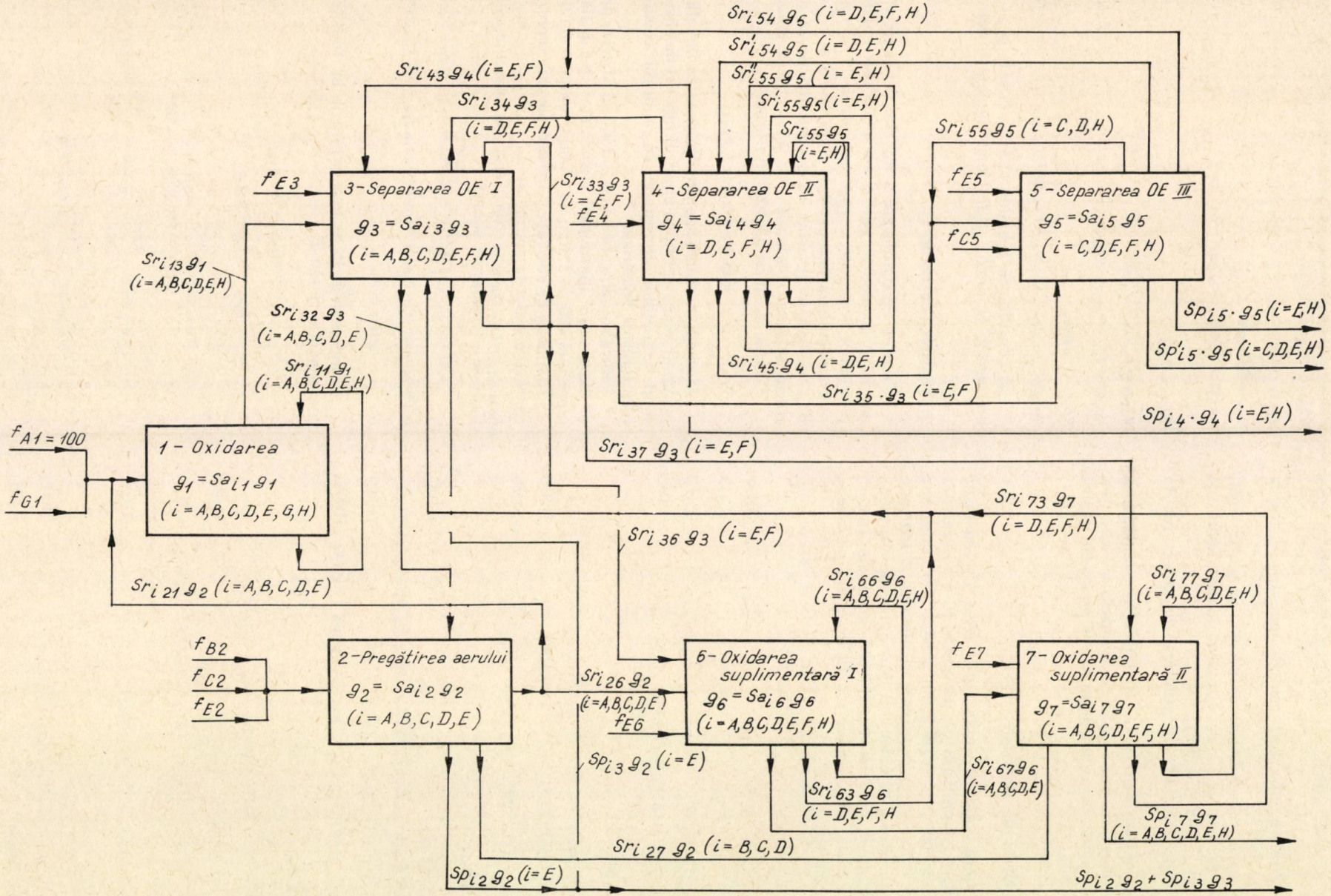


Fig. 1. Schema fluxului de materiale din instalația de oxid de etilenă.

Din instalație rezultă:

— oxid de etilenă de înaltă puritate (de la faza a 5-a);

— oxid de etilenă de puritate mai scăzută (de la faza a 4-a);

— gaze reziduale conținînd în principal azot, bioxid de carbon, oxigen și etilenă nereacționată (de la fazele a 5-a și a 7-a);

— apă reziduală cu conținut de glicoli (de la fazele a 2-a și a 3-a).

În scopul măririi posibilităților de obținere a soluției optime, s-a considerat la fazele a 3-a, a 5-a, a 6-a și a 7-a cîte o alimentare cu apă proaspătă pentru absorbție.

2. Bilanțul de materiale

Pentru obținerea unui număr redus de ecuații de bilanț, s-a considerat că produsele care alimentează diferitele faze sau rezultă din acestea sînt constituite din 4 componenți principali, și anume: A (etilenă), E(apă), H(oxid de etilenă) și W(restul componenților).

Pe baza schemei fluxului de materiale (fig. 1) pot fi scrise următoarele ecuații de bilanț pe faze și componenți:

Faza 1:

$$a_{A1}g_1 = f_{A1} + r_{A11}g_1 + r_{A21}g_2 \quad (1.1A)$$

$$a_{E1}g_1 = r_{E11}g_1 + r_{E21}g_2 \quad (1.1E)$$

$$a_{H1}g_1 = r_{H11}g_1 \quad (1.1H)$$

$$a_{W1}g_1 = f_{W1} + r_{W11}g_1 + r_{W21}g_2 \quad (1.1W)$$

Faza a 2-a:

$$a_{A2}g_2 = r_{A32}g_3 \quad (1.2A)$$

$$a_{E2}g_2 = f_{E2} + r_{E32}g_3 \quad (1.2E)$$

$$a_{W2}g_2 = f_{W2} + r_{W32}g_3 \quad (1.2W)$$

Faza a 3-a:

$$a_{A3}g_3 = r_{A13}g_1 \quad (1.3A)$$

$$a_{E3}g_3 = f_{E3} + r_{E13}g_1 + r_{E33}g_3 + r_{E43}g_4 + r_{E63}g_6 + r_{E73}g_7 \quad (1.3E)$$

$$a_{H3}g_3 = r_{H13}g_1 + r_{H63}g_6 + r_{H73}g_7 \quad (1.3H)$$

$$a_{W3}g_3 = r_{W13}g_1 + r_{W33}g_3 + r_{W43}g_4 + r_{W63}g_6 + r_{W73}g_7 \quad (1.3W)$$

Faza a 4-a:

$$a_{E4}g_4 = f_{E4} + r_{E34}g_3 + \left(r_{E44} + r'_{E44} + r''_{E44}\right)g_4 + \left(r_{E54} + r'_{E54}\right)g_5 \quad (1.4E)$$

$$a_{H4}g_4 = r_{H34}g_3 + \left(r_{H44} + r'_{H44} + r''_{H44}\right)g_4 + \left(r_{H54} + r'_{H54}\right)g_5 \quad (1.4H)$$

$$a_{W4}g_4 = r_{W34}g_3 + \left(r_{W54} + r'_{W54}\right)g_5 \quad (1.4W)$$

Faza a 5-a:

$$a_{E5}g_5 + f_{E5} + r_{E35}g_3 + r_{E45}g_4 \quad (1.5E)$$

$$a_{H5}g_5 = r_{H45}g_4 + r_{H55}g_5 \quad (1.5H)$$

$$a_{W5}g_5 = f_{W5} + r_{W35}g_3 + r_{W45}g_4 \quad (1.5W)$$

Faza a 6-a:

$$a_{A6}g_6 = r_{A26}g_2 + r_{A66}g_6 \quad (1.6A)$$

$$a_{E6}g_6 = f_{E6} + r_{E26}g_2 + r_{E36}g_3 + r_{E66}g_6 \quad (1.6E)$$

$$a_{H6}g_6 = r_{H66}g_6 \quad (1.6H)$$

$$a_{W6}g_6 = r_{W26}g_2 + r_{W36}g_3 + r_{W66}g_6 \quad (1.6W)$$

Faza a 7-a:

$$a_{A7}g_7 = r_{A67}g_6 + r_{A77}g_7 \quad (1.7A)$$

$$a_{E7}g_7 = f_{E7} + r_{E37}g_3 + r_{E67}g_6 + r_{E77}g_7 \quad (1.7E)$$

$$a_{H7}g_7 = r_{H77}g_7 \quad (1.7H)$$

$$a_{W7}g_7 = r_{W27}g_2 + r_{W37}g_3 + r_{W67}g_6 + r_{W77}g_7 \quad (1.7W)$$

Se constată că ecuațiile (1.1H), (1.6H) și (1.7H) nu servesc la nimic, astfel încît nu vor fi folosite.

3. Modelul matematic

Criteriul de optimizare a fluxului de materiale al instalației de oxid de etilenă s-a considerat repartiția produselor proaspete, a apei rezultate de la faza a 3-a care alimentează fazele a 3-a, a 5-a, a 6-a și a 7-a — și a mărimilor g_j, astfel încît cantitatea de oxid de etilenă rezultată din fazele a 4-a și a 5-a să fie maximă.

Funcția de eficiență este prin urmare:

$$(max)\ z = p_{H4}g_4 + p_{H5}g_5 \quad (2)$$

Modelul matematic pentru optimizarea fluxului de materiale s-a construit cu ajutorul funcției de eficiență și al restricțiilor constituite cu ajutorul ecuațiilor bilanțului de materiale.

Pentru simplificare s-a considerat că materia primă de bază care alimentează instalația (etilena 100%) reprezintă 100 de unități de greutate/unitatea de timp.

În funcția de eficiență și în ecuațiile care reprezintă restricțiile, valorile mărimilor g_i, f_{ij}, $r_{E33}\,g_3$, $r_{E35}\,g_3$, $r_{E36}\,g_3$ și $r_{E37}\,g_3$ s-au considerat necunoscute, adoptîndu-se următoarele notații:

$g_j = x_j\,(j = 1,2,\ldots,7)$, $f_{E2} = x_8$, $f_{E3} = x_9$, $r_{E33}\,g_3 = x_{10}$, $f_{E4} = x_{11}$, $f_{E5} = x_{12}$, $r_{E35}\,g_3 = x_{13}$, $f_{W5} = x_{14}$, $f_{E6} = x_{15}$, $r_{E36}\,g_3 = x_{16}$, $f_{E7} = x_{17}$, $r_{E37}\,g_3 = x_{18}$.

Componentul W a fost exprimat în funcție de componentul A sau E:

$$f_{W1} = k_1 f_{A1} = 100\,k_1. \quad (3.1)$$

$$f_{W2} = k_2 f_{E2} = k_2 x_8. \quad (3.2)$$

$$r_{W33}\,g_3 = \frac{r_{W33}\,g_3}{r_{E33}\,g_3}\,r_{E33}\,g_3 = \frac{r_{W33}}{r_{E33}}\,x_{10}. \quad (3.3)$$

$$r_{W35}\,g_3 = \frac{r_{W35}\,g_3}{r_{E35}\,g_3}\,r_{E35}\,g_3 = \frac{r_{W35}}{r_{E35}}\,x_{13}. \quad (3.4)$$

$$r_{W36}\,g_3 = \frac{r_{W36}\,g_3}{r_{E36}\,g_3}\,r_{E36}\,g_3 = \frac{r_{W36}}{r_{E36}}\,x_{16}. \quad (3.5)$$

$$r_{W37}\,g_3 = \frac{r_{W37}\,g_3}{r_{E37}\,g_3}\,r_{E37}\,g_3 = \frac{r_{W37}}{r_{E37}}\,x_{18}. \quad (3.6)$$

k_1 este raportul dintre greutatea componentului W și greutatea de component A în materia primă care alimentează faza 1;

k_2 raportul dintre greutatea componentului W și greutatea de component E în aerul care alimentează faza a 2-a.

Înlocuind în ecuațiile (1.1) — (1.7) notațiile menționate și valorile mărimilor f_{W1}, f_{W2}, $r_{W33}g_3$, $r_{W35}g_3$, $r_{W36}g_3$ și $r_{W37}g_3$ prin valorile corespunzătoare conform ecuațiilor (3.1) — (3.6), se obțin după aranjarea termenilor următoarele ecuații:

$$(a_{A1} - r_{A11})\,x_1 - r_{A21}\,x_2 = 100 \tag{4.1}$$

$$(a_{E1} - r_{E11})\,x_1 - r_{E21}\,x_2 = 0 \tag{4.2}$$

$$(a_{W1} - r_{W11})\,x_1 - r_{W21}\,x_2 = 100\,k_1 \tag{4.3}$$

$$a_{A2}\,x_2 - r_{A32}\,x_3 = 0 \tag{4.4}$$

$$a_{E2}\,x_2 - r_{E32}\,x_3 - x_8 = 0 \tag{4.5}$$

$$a_{W2}\,x_2 - r_{W32}\,x_3 - k_2 x_8 = 0 \tag{4.6}$$

$$-r_{A13}\,x_1 + a_{A3}\,x_3 = 0 \tag{4.7}$$

$$-r_{E13}\,x_1 + a_{E3}\,x_3 - r_{E43}\,x_4 - r_{E63}\,x_6 - r_{E73}\,x_7 - x_9 - x_{10} = 0 \tag{4.8}$$

$$-r_{H13}\,x_1 + a_{H3}\,x_3 - r_{H63}\,x_6 - r_{H73}\,x_7 = 0 \tag{4.9}$$

$$-r_{W13}\,x_1 + a_{W3}\,x_3 - r_{W43}\,x_4 - r_{W63}\,x_6 - r_{W73}\,x_7 - (r_{W33}/r_{E33})\,x_{10} = 0 \tag{4.10}$$

$$-r_{E34}\,x_3 + (a_{E4} - r_{E44} - r'_{E44} - r''_{E44})\,x_4 - (r_{E54} + r'_{E54})\,x_5 - x_{11} = 0 \tag{4.11}$$

$$-r_{H34}\,x_3 + (a_{H4} - r_{H44} - r'_{H44} - r''_{H44})\,x_4 - (r_{H54} + r'_{H54})\,x_5 = 0 \tag{4.12}$$

$$-r_{W34}\,x_3 + a_{W4}\,x_4 - (r_{W54} + r'_{W54})\,x_5 = 0 \tag{4.13}$$

$$-r_{E45}\,x_4 + a_{E5}\,x_5 - x_{12} - x_{13} = 0 \tag{4.14}$$

$$-r_{H45}\,x_4 + (a_{H5} - r_{H55})\,x_5 = 0 \tag{4.15}$$

$$-r_{W45}\,x_4 + (a_{W5} - r_{W55})\,x_5 - (r_{W35}/r_{E35})\,x_{13} - x_{14} = 0 \tag{4.16}$$

$$-r_{A26}\,x_2 + (a_{A6} - r_{A66})\,x_6 = 0 \tag{4.17}$$

$$-r_{E26}\,x_2 + (a_{E6} - r_{E66})\,x_6 - x_{15} - x_{16} = 0 \tag{4.18}$$

$$-r_{W26}\,x_2 + (a_{W6} - r_{W66})\,x_6 - (r_{W36}/r_{E36})\,x_{16} = x0 \tag{4.19}$$

$$-r_{A67}\,x_6 + (a_{A7} - r_{A77})\,x_7 = 0 \tag{4.20}$$

$$-r_{E67}\,x_6 + (a_{E7} - r_{E77})\,x_7 - x_{17} - x_{18} = 0 \tag{4.21}$$

$$-r_{W27}\,x_2 - r_{W67}\,x_6 + (a_{W7} - r_{W77})\,x_7 - (r_{W37}/r_{E37}(x_{18} = 0 \tag{4.22}$$

Pentru limitarea sumei cantităților componentului E care alimentează fazele a 3-a, a 5-a, a 6-a și a 7-a la cantitatea rezultată din faza a 3-a, se adaugă o nouă restricție sub forma ecuației:

$$x_{10} + x_{13} + x_{16} + x_{18} - (r_{E33} + r_{E35} + r_{E36} + r_{E37})\,x_3 = 0 \tag{4.23}$$

Adunînd ecuațiile (4.1), (4.2) și (4.3), (4.4), (4.5) și (4.6), (4.7) și (4.8), (4.12) și (4.13), (4.14) și (4.15), (4.17) și (4.18), (4.20) și (4.21) și adăugînd acestora funcția de eficiență exprimată prin ecuația (2), precum și condiția de nenegativitate a variabilelor, s-a obținut modelul matematic al fluxului de materiale:

$$(max)\ z = p_{H4}\,x_4 + p_{H5}x_5. \tag{5.0}$$

cu restricțiile:

$$(a_{A1} + a_{E1} + a_{W1} - r_{A11} - r_{E11} - r_{W11})\,x_1 - (r_{A21} + r_{E21} + r_{W21})\,x_2 = 100\,(1 + k_1). \tag{5.1}$$

$$(a_{A2} + a_{E2} + a_{W2})\,x_2 - (r_{A32} + r_{E32} + r_{W32})\,x_3 - (1 + k_2)\,x_8 = 0. \tag{5.2}$$

$$-(r_{A13} + r_{E13})\,x_1 + (a_{A3} + a_{E3})\,x_3 - r_{E43}\,x_4 - r_{E63}\,x_6 - r_{E73}\,x_7 - x_9 - x_{10} = 0. \tag{5.3}$$

$$-r_{H13}\,x_1 + a_{H3}\,x_3 - r_{H63}\,x_6 - r_{H73}\,x_7 = 0. \tag{5.4}$$

$$-r_{W13}\,x_1 + a_{W3}\,x_3 - r_{W43}\,x_4 - r_{W63}\,x_6 - r_{W73}\,x_7 - (r_{W33}/r_{E33})\,x_{10} = 0. \tag{5.5}$$

$$-(r_{E34}\,x_3 + (a_{E4} - r_{E44} - r_{44} - r''_{E44})\,x_4 - (r_{E54} + r'_{E54})\,x_5 - x_{11} = 0. \tag{5.6}$$

$$-(r_{H34} + r_{W34})\,x_3 + (a_{H4} + a_{W4} - r_{H44} - r'_{H44} - r''_{H44})\,x_4 - (r_{H54} + r'_{H54} + r_{W54} + r'_{W54})\,x_5 = 0. \tag{5.7}$$

$$-(r_{E45} + r_{H45})\,x_4 + (a_{E5} + a_{H5} - r_{H55})\,x_5 - x_{12} - x_{13} = 0 \tag{5.8}$$

$$-(r_{W45}\,x_4 + (a_{W5} - r_{W55})\,x_5 - (r_{W35}/r_{E35})\,x_{13} - x_{14} = 0 \tag{5.9}$$

$$-(r_{A26} + r_{E26})\,x_2 + (a_{A6} + a_{E6} - r_{A66} - r_{E66})\,x_6 - x_{15} - x_{16} = 0. \tag{5.10}$$

$$-r_{W26}\,x_2 + (a_{W6} - r_{W66})\,x_6 - (r_{W36}/r_{E36})\,x_{16} = 0. \tag{5.11}$$

$$-(r_{A67} + r_{E67})\,x_6 + (a_{A7} + a_{E7} - r_{A77} - r_{E77})\,x_7 - x_{17} - x_{18} = 0. \tag{5.12}$$

$$-r_{W27}\,x_2 - r_{W67}\,x_6 + (a_{W7} - r_{W77})\,x_7 - (r_{W37}/r_{E37})\,x_{18} = 0. \tag{5.13}$$

$$x_{10} + x_{13} + x_{16} + x_{18} - (r_{E33} + r_{E35} + r_{E36} + r_{E37})\,x_3 = 0 \tag{5.14}$$

$$x_t \geqslant 0 \qquad (t = 1, 2, \ldots, 18) \tag{5.15}$$

Valorile mărimilor a_{ij}, r_{ijj}, r_{ijk}, p_{ij}, au fost stabilite experimental.

4. Rezolvarea modelului matematic

Funcția de eficiență exprimată prin ecuația (5.0) este o ecuație liniară de forma:

$$(max)\ z = \sum_{k=1}^{k=t} c_k x_k \qquad x_k \geqslant 0,$$

iar restricțiile reprezentate de ecuațiile (5.1) — (5.14) constituie un sistem de 14 ecuații liniare cu 18 necunoscute de forma:

$$\sum_{k=1}^{k=t} d_{hk} x_k = b_h \qquad (h = 1, 2, \ldots, s),$$

în care:

t este numărul de variabile nenegative (18);

s — numărul de restricții (14);

d_{hk} — elementele unei matrice de ordinul sxt.

Considerînd că procesul este staționar și valorile mărimilor c_k și d_{hk} rămîn constante, s-a tratat modelul

Tabela 1

CREȘTEREA VALORILOR MĂRIMILOR FLUXULUI DE MATERIALE CONFORM PROGRAMULUI OPTIM

Nr. crt.	Mărimea	$\left(\frac{\text{Valoarea optimă} \times 100}{\text{Valoarea din proiect}} - 100\right)\%$
1	$f_{A1} + f_{W1} = 100 + k_1 f_{A1} = 101{,}08$	0
2	$g_1 = x_1$	9,19
3	$g_2 = x_2$	9,31
4	$g_3 = x_3$	9,20
5	$g_4 = x_4$	9,21
6	$g_5 = x_5$	9,25
7	$g_6 = x_6$	9,30
8	$g_7 = x_7$	9,30
9	$Sr_{i11} g_1 = (r_{A11} + r_{E11} + r_{H11} + r_{W11}) x_1$	9,19
10	$Sr_{i13} g_1 = (r_{A13} + r_{E13} + r_{H13} + r_{W13}) x_1$	9,19
11	$f_{E2} + f_{W2} = f_{E2} + k_2 f_{E2} = (1 + k_2) x_8$	10,27
12	$Sr_{i21} g_2 = (r_{A21} + r_{E21} + r_{W21}) x_2$	9,30
13	$Sr_{i26} g_2 = (r_{A26} + r_{E26} + r_{W26}) x_2$	9,30
14	$Sr_{i27} g_2 = r_{W27} x_2$	9,30
15	$Sp_{i2} g_2 = p_{E2} x_2$	9,30
16	$Sr_{i23} g_3 = (r_{A32} + r_{E32} + r_{W32}) x_3$	9,20
17	$Sr_{i33} g_3 = r_{E33} g_3 + r_{W33} g_3 = x_{10} + (r_{W33}/r_{E33}) x_{10}$	9,17
18	$Sr_{i34} g_3 = (r_{E34} + r_{H34} + r_{W34}) x_3$	9,20
19	$Sr_{i35} g_3 = r_{E35} g_3 + r_{W35} g_3 = x_{13} + (r_{W35}/r_{E35}) x_{13}$	9,27
20	$Sr_{i36} g_3 = r_{E36} g_3 + r_{W36} g_3 = x_{16} + (r_{W36}/r_{E36}) x_{16}$	9,31
21	$Sr_{i37} g_3 = r_{E37} g_3 + r_{W37} g_3 = x_{18} + (r_{W37}/r_{E37}) x_{18}$	9,31
22	$Sp_{i3} g_3 = (p_{E3} + p_{W3}) x_3$	9,19
23	$Sr_{i43} g_4 = (r_{E43} + r_{W43}) x_4$	9,20
24	$Sr_{i44} g_4 = (r_{E44} + r_{H44}) x_4$	9,01
25	$Sr'_{i44} g_4 = (r'_{E44} + r'_{H44}) x_4$	9,19
26	$Sr''_{i44} g_4 = (r''_{E44} + r''_{H44}) x_4$	9,19
27	$Sr_{i45} g_4 = (r_{E45} + r_{H45} + r_{W45}) x_4$	9,20
28	$Sp_{i4} g_4 = (p_{E4} + p_{H4}) x_4$	9,20
29	$f_{W5} = x_{14}$	8,95
30	$Sr_{i54} g_5 = (r_{E54} + r_{H54} + r_{W54}) x_5$	9,27
31	$Sr'_{i54} g_5 = (r'_{E54} + r'_{H54} + r'_{W54}) x_5$	9,27
32	$Sr_{i55} g_5 = (r_{H55} + r_{W55}) x_5$	9,16
33	$Sp_{i5} g_5 = (p_{E5} + p_{H5}) w_5$	9,25
34	$Sp'_{i5} g_5 = (p'_{E5} + p'_{H5} + p'_{W5}) x_5$	9,23
35	$Sr_{i63} g_6 = (r_{E63} + r_{H63} + r_{W63}) x_6$	9,30
36	$Sr_{i66} g_6 = (r_{A66} + r_{E66} + r_{H66} + r_{W66}) x_6$	9,30
37	$Sr_{i67} g_6 = (r_{A67} + r_{E67} + r_{W67}) x_6$	9,30
38	$Sr_{i73} g_7 = (r_{E73} + r_{H73} + r_{W73}) x_7$	9,30
39	$Sr_{i77} g_7 = (r_{A77} + r_{E77} + r_{H77} + r_{W77}) x_7$	9,30
40	$Sp_{i7} g_7 = (p_{A7} + p_{E7} + p_{H7} + p_{W7}) x_7$	9,30
41	$f_{E4} = x_{11}$	9,17
42	$p_{A7} g_7 = p_{A7} x_7$	9,24

matematic reprezentat de ecuațiile (5.0) — (5.15) ca o problemă de programare liniară. Prin rezolvarea acestuia s-a obținut o soluție optimă.

Cu ajutorul mărimilor x_j au fost calculate celelalte mărimi ale fluxului de materiale.

Soluția optimă a corespuns schemei fluxului de materiale fără alimentări cu apă proaspătă de absorbție a fazelor a 3-a, a 5-a, a 6-a și a 7-a, deoarece variabilele x_9, x_{12}, x_{15} și x_{17} au fost nule.

Cantitatea de oxid de etilenă maximă a rezultat că poate fi cu 9,23% mai mare decît cea obținută în instalație dacă se lucrează conform programului din proiect.

În tabela 1 este arătată creșterea valorilor mărimilor fluxului de materiale corespunzătoare programului optim al instalației față de valorile mărimilor corespunzătoare programului prevăzut în proiect.

5. Concluzii

Cercetările efectuate prin modelarea matematică a fluxului de materiale din instalația de oxid de etilenă au permis stabilirea unui program pentru optimizarea fluxului de materiale.

A rezultat că este posibilă mărirea cantității de oxid de etilenă rezultată din instalație cu 9,25%, fără mărirea cantității de materie primă (etilenă), în principal prin mărirea raportului de transfomare al etilenei în oxid de etilenă la faza de oxidare, a cantității de apă de absorbție care alimentează faza a 4-a (cu 9,17%) și a cantităților de produse recirculate. Aceasta are ca efect o încărcare suplimentară a aparatelor instalației în medie cu 9%.

Programul optim al fluxului de materiale determinat prin rezolvarea modelului matematic prezentat, precum și a altor modele stabilite pe baza acestuia urmează a fi experimentat în instalație în anul 1969.

Calculele necesare vor fi efectuate cu ajutorul unui calculator electronic.

Bibliografie

1. Badea, L. În: Rev. Chim., **19**, nr. 11, 1968, p. 664.
2. Danzig, G. B. Linear Programming and Extensions, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1966.
3. Naghiev, M. F. Ucenie o reţirkuliaţionih proţesah v himicesko tehnologhii, Baku, Azearbaigeanskoe Gosudarstvenoe Izdatelistvo, 1965

△ △ △

A. Cutcutache

MODEL MATEMATIC PENTRU CALCULUL SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ DESTINATE ÎNCĂLZIRII UNUI FLUID CU AJUTORUL ABURULUI

Procesele tehnologice din industria chimică, în cele mai multe cazuri, solicită un aport exterior de căldură, necesar de obicei pentru încălzirea unui fluid care apoi se utilizează direct în fluxul tehnologic.

Pînă în prezent s-au făcut numeroase încercări pentru găsirea unor metode de calcul care, prin analiza aspectelor fizice şi economice ale problemei, să permită o dimensionare optimă a schimbătoarelor de căldură [2, 5]. Majoritatea metodelor de calcul, ca urmare a introducerii unor aproximaţii în modelul matematic al procesului fizic, sau datorită neglijării unor parametri economici, duc la rezultate ale căror abateri faţă de soluţia optimă sînt de multe ori importante. Deoarece în ultimul timp s-a dovedit ca justificată utilizarea calculatoarelor electronice la întocmirea unor calcule de acest tip [5], complexitatea modelelor matematice nu mai joacă un rol important, fiind posibilă o mai mare aprofundare a problemei. Avînd în vedere acest lucru, în cele ce urmează se prezintă o metodă de calcul care permite dimensionarea unui schimbător de căldură tubular pe baza unui criteriu de optimizare constînd din minimizarea cheltuielilor de exploatare prin alegerea corespunzătoare a temperaturii iniţiale a aburului şi a suprafeţei de transfer.

Agentul termic secundar (fluidul încălzit), respectiv caracteristicile fizice ale acestuia, precum şi nivelul de temperatură la care se utilizează sînt în general date strict impuse de procesul tehnologic.

În ceea ce priveşte agentul termic primar (fluidul încălzitor) este posibilă în cele mai multe cazuri o alegere a acestuia. Se constată că, în procesele industriale care necesită niveluri de temperatură medii şi joase, este mai avantajos să se utilizeze aburul sau apa fierbinte.

Deosebită importanţă prezintă studiul legăturii dintre sursa de producere a agentului termic primar şi schimbătorul de căldură.

În condiţiile tehnice actuale, combinatele chimice sînt alimentate cu energie termică sub formă de abur şi apă fierbinte din centrale electrice de termoficare (C.E.T.), care deservesc fie numai combinatul respectiv, fie o zonă industrială mai dezvoltată. Furnizarea energiei termice în regim de termoficare ridică probleme noi în ceea ce priveşte dimensionarea optimală a tuturor instalaţiilor consumatoare a acestei energii.

Nivelurile de temperatură la care este livrată energia termică şi chiar natura agentului termic folosit în sistemul de producere combinată a energiei electrice şi termice au o influenţă sensibilă asupra funcţionării economice a acestuia. Din punct de vedere energetic un sistem de termoficare va funcţiona în condiţii economice avantajoase dacă raportul dintre cantitatea de energie electrică produsă şi unitatea de căldură livrată (numit indice de termoficare) este maxim; sub acest aspect se constată că livrarea căldurii prin intermediul apei fierbinţi duce la un indice de termoficare mai bun decît în cazul aburului. În prezent, însă, apa fierbinte este utilizată mai ales în termoficarea urbană, procesele tehnologice, care necesită niveluri de temperatură mai ridicate folosind agent termic primar aburul saturat.

1. Factorii de care depind cheltuielile de investiţii aferente unui schimbător de căldură

Conform ecuaţiei generale de transmisie a căldurii, fluxul termic care se schimbă între două fluide este dat de relaţia:

$$Q = k \cdot S \cdot \Delta t_{med} \cdot 10^{-6} \quad [\text{Gcal/h}], \qquad (1)$$

unde:

k este coeficientul total de transfer de căldură, în kcal/m²h grd;

S — suprafaţa de transfer de căldură, în m²;

Δt_{med} — diferenţa medie logaritmică de temperatură, în grd.

Este evident că realizarea unui schimbător de căldură pentru care cheltuielile de investiţii să fie minime impune reducerea suprafeţei de schimb de căldură, ceea ce, pentru acelaşi flux termic, înseamnă mărirea coeficientului k şi a diferenţei de temperatură Δt_{med}.

Dacă se foloseşte aburul saturat ca agent termic primar, mărirea coeficientului k necesită de obicei mărirea coeficientului de transfer de căldură prin convecţie (α_1) corespunzător fluidului rece. Factorii de care depinde α_1 sînt numeroşi şi greu de stabilit (elementele constructive ale schimbătorului de căldură, viteza şi caracteristicile fizice ale agentului termic secundar etc.). Totuşi, se poate preciza că, în cazul cînd ceilalţi factori rămîn constanţi, transmiterea căldurii prin convecţie are loc cu atît mai intens (α_1 creşte), cu cît viteza agentului termic secundar este mai mare. O viteză mare însă duce la creşterea pierderilor de presiune în aparat, pe partea agentului termic secundar, ceea ce se traduce printr-o majorare a cheltuielilor anuale, datorită energiei de pompare mai mare.

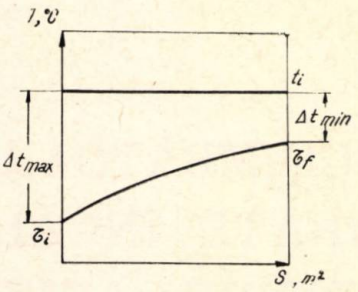


Fig. 1. Schema variației temperaturilor într-un schimbător de căldură care utilizează ca agent termic primar aburul saturat (fără subrăcirea condensatului).

În privința diferenței medii logaritmice de temperatură Δt_{med}, așa cum se va vedea, determină, adesea, în mod esențial, eficiența economică a funcționării unui schimbător de căldură.

Cînd agentul termic primar este aburul care se condensează, se poate scrie (fig. 1):

$$\Delta t_{med} = \frac{\tau_f - \tau_i}{\ln\left(1 + \frac{\tau_f - \tau_i}{t_i - \tau_f}\right)} \quad [\text{grd}], \qquad (2)$$

unde:

τ_f este temperatura finală a agentului termic secundar, în °C;

τ_i — temperatura inițială a agentului termic secundar, în °C;

t_i — temperatura de saturație a aburului, în °C;

Considerînd τ_f și τ_i impuși de procesul tehnologic, problema determinării lui Δt_{med} se reduce, de fapt, la aceea a alegerii unei valori optime a diferenței $t_i - \tau_f$, respectiv a temperaturii t_i.

2. Stabilirea valorii optime a temperaturii t_i în regim de termoficare

Utilizînd ca agent termic secundar abur produs într-o centrală termică, temperatura t_i va fi egală cu cea corespunzătoare presiunii din cazan. Alta este însă situația cînd sursa de energie termică (aburul) este C.E.T. Într-adevăr, analizînd procesul termic dintr-o astfel de centrală (fig. 2), se constată că, mărind temperatura t_i, prin creșterea presiunii aburului preluat din turbină va scădea energia electrică

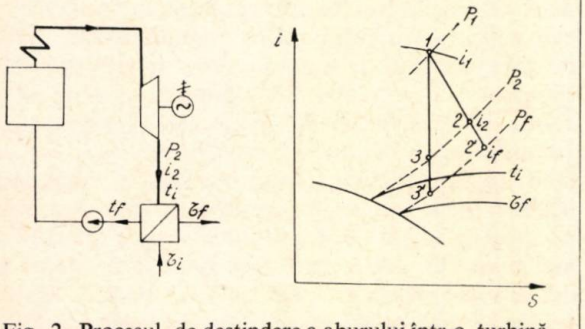


Fig. 2. Procesul de destindere a aburului într-o turbină a C.E.T pentru două presiuni finale diferite.

produsă. Presupunînd că în absența schimbătorului de căldură aburul în turbină se destinde pînă la presiunea p_f corespunzătoare temperaturii τ_f, rezultă că diferența de temperatură $t_i - \tau_f$ necesară schimbătorului va produce reducerea energiei electrice ca urmare a micșorării căderii adiabatice ($i_1 - i_2$) cu intervalul de presiuni $p_2 - p_f$, respectiv cu diferența de entalpie $i_2 - i_f$ (p_2 este presiunea corespunzătoare temperaturii t_i).

Această reducere a căderii adiabatice, respectiv a energiei electrice produse în C.E.T., reprezintă pierderile termodinamice provocate de schimbătorul de căldură în sistemul de termoficare, care evident vor fi cu atît mai mici cu cît temperatura t_i va fi mai coborîtă. Pierderile termodinamice duc în final la micșorarea indicelui de termoficare cu o valoare Δ_y.

Energia electrică care nu se mai poate produce în C.E.T. ca urmare a micșorării indicelui de termoficare va trebui să fie preluată dintr-o centrală termoelectrică (C.T.E.), în condiții mai puțin economice, deoarece consumul specific de căldură a acesteia raportat la unitatea de energie electrică este mai mare.

Notînd cu $b_{C.T.E.}$ consumul specific de căldură pentru producerea energiei electrice în C.T.E. și cu b_{CET} același indice pentru C.T.E., pierderile termodinamice ΔQ vor fi date de relația:

$$\Delta Q = \Delta_y (b_{C.T.E.} - b_{C.E.T.}) \cdot Q_i \quad [\text{Gcal/h}], \qquad (3)$$

în care Q_i este debitul orar de căldură introdus în schimbător (mai mare ca debitul orar efectiv Q_{ef} necesar pentru încălzirea agentului termic secundar, datorită randamentului termic al schimbătorului).

Se poate caracteriza schimbătorul de căldură printr-un randament total:

$$\eta_{tot} = \eta_t \cdot \eta_{td} = \frac{Q_{ef}}{Q_i} \cdot \frac{Q_i}{Q_i + \Delta Q} = \eta_t \cdot \frac{1}{1 + A}, \qquad (4)$$

$$A = \Delta y\,(b_{C.T.E.} - b_{C.E.T.}); \qquad (5)$$

unde:

η_t — randamentul termic care ține seama de gradul de utilizare a energiei termice în schimbătorul de căldură;

η_{td} — randamentul termodinamic, care ține seama de reducerea cantității de energie electrică provocată prin preluarea energiei termice din circuitul de termoficare de către schimbătorul de căldură.

3. Modelul matematic pentru calculul suprafeței de schimb de căldură la o temperatură a aburului optimă pentru sistemul de termoficare

Metoda de calcul constă în compararea mai multor soluții echivalente din punctul de vedere al tipului schimbătorului de căldură, căutîndu-se suprafața de schimb de căldură pentru care va fi necesară o temperatură t_i optimă pentru sistemul de termoficare. Criteriul de optimizare prin prisma căruia se face comparația este găsirea soluției (temperatura t_i și, respectiv, suprafața de schimb de căldură S) pentru care cheltuielile anuale de exploatare sînt minime.

La stabilirea cheltuielilor anuale de exploatare s-au avut în vedere următoarele:

a) consecințele asupra indicelui de termoficare ale preluării dintr-un sistem de termoficare a

energiei termice necesare schimbătorului de căldură, reflectate prin randamentul termodinamic;

b) condițiile restrictive privind temperatura inițială și finală a agentului termic secundar și sarcina termică, impuse de procesul tehnologic;

c) consumul de energie pentru transportul agentului termic secundar.

În cele ce urmează se consideră tipul schimbătoarelor de căldură în care agentul termic secundar circulă prin țevi, iar agentul termic primar (aburul) circulă în spațiul intertubular.

Ținînd seama de randamentul total al schimbătorului de căldură dat de relația (4), în cazul cel mai general cheltuielile totale de exploatare a acestuia se pot exprima sub forma [2]:

$$C'_{tot} = a_s \cdot p_s \cdot S + \frac{A}{\eta_t} \cdot Q_{ef} \cdot b \cdot h + \\ + \frac{1}{T} a_s \cdot p_s \cdot S \quad \text{[lei/an]}. \tag{6}$$

Înlocuind pe S cu valoarea dedusă din relația (1), se obține:

$$C''_{tot} = \frac{p_s \cdot \left(a_s + \frac{1}{T}\right)}{k \cdot \Delta t_{med}} \cdot 10^6 + \frac{A}{\eta_t} \cdot b \cdot h \left[\frac{\text{lei/an}}{\text{Gcal/h}}\right], \tag{7}$$

sau ținînd seama că:

$$S = \pi \cdot d \cdot l.n \quad [\text{m}^2] \tag{8}$$

și adăugînd valoarea cheltuielilor anuale datorate consumului de energie pentru transportul agentului termic secundar conform [4], se obține:

$$C_{tot} = \pi \cdot d \cdot p_s \cdot l \cdot n \cdot \left(a_s + \frac{1}{T}\right) + \frac{A}{\eta_t} b \cdot h \cdot Q_{ef} + \\ + 3{,}9993 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{D_f^{2,75} \cdot \nu_f^{0,25} \cdot h \cdot e}{\eta_p \cdot \gamma_f^{0,75} \cdot g^{1,75} \cdot d_1^{4,75}} \text{ [lei/an]}. \tag{9}$$

Se constată în primul rînd că ponderea cheltuielilor aferente consumului de energie pentru transportul agentului termic este foarte mică, deci poate fi neglijată. În acest caz, ecuația (9) devine:

$$C_{tot} = \pi \cdot d \cdot p_s \cdot l \cdot n \cdot \left(a_s + \frac{1}{T}\right) + \frac{A}{\eta_t} \cdot b \cdot h \cdot Q_{ef} \text{ [lei/an]} \tag{10}$$

De asemenea, se observă influența asupra cheltuielilor totale de exploatare a mărimilor A; $t_i - \tau_f$ și Δy.

Calculînd A după metoda indicată în literatură [2, 6], se obține cu destulă precizie, pentru C.T.E., care utilizează parametrii aburului la cazan 90 ata/535°C sau 130 ata/565°C (de tipul celor existente în țară):

$$A = 3{,}02 \cdot 10^{-3} \cdot (t_i - \tau_f) \cdot (b_{\text{C.T.E.}} - b_{\text{C.E.T.}}). \tag{11}$$

Diferența medie logaritmică de temperatură între agentul termic primar și secundar este dată de relația cunoscută [3]:

$$\Delta t_{med} = q \left(\frac{1}{\pi \cdot d_1 \cdot \alpha_1} + \frac{1}{\pi \cdot d_2 \cdot \alpha_2} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_1} \cdot \ln \frac{d_2}{d_1} + \\ + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_2} \cdot \ln \frac{d_1}{d_1 + 0{,}0003} \right) \text{[grd]}, \tag{12}$$

unde coeficientul de transfer de căldură de la suprafața de schimb de căldură la agentul termic secundar α_1, se poate exprima prin:

$$\alpha_1 = 14{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{D_f}{g}\right)^{0,8} \cdot \frac{\lambda_f^{0,55}}{d_1^{1,8}} \cdot \frac{(c_f)^{0,45}}{(\gamma_f \cdot \nu_f)^{0,35}}, \tag{13}$$

pentru $Re_f > 10^{+4}$, și:

$$\alpha_1 = 2{,}170836 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{D_f}{g}\right)^{0,9} \cdot \frac{\lambda_f^{0,567}}{d_1^{1,9}} \frac{c_f^{0,433}}{(\gamma_f \cdot \nu_f)^{0,467}} \tag{14}$$

pentru $2\,320 < Re_f < 10^{-4}$.

În aceste ecuații, valorile mărimilor ν_f; γ_f; c_f; λ_f și Re_f trebuie stabilite la temperatura medie a agentului termic secundar:

$$\tau_m = \frac{\tau_f + \tau_i}{2}. \tag{15}$$

În ceea ce privește coeficientul de transfer de căldură de la abur care se condensează la suprafața de schimb de căldură α_2, acesta depinde de modul în care este amplasat schimbătorul de căldură (orizontal sau vertical). Valoarea acestuia pentru un schimbător de căldură orizontal este [3]:

$$\alpha_2 = 31{,}00871 \cdot \frac{1}{q^{1/3}} \cdot \left(\frac{\gamma_c \cdot r_{ab}}{\nu_c}\right)^{1/3} \cdot \varepsilon \cdot \lambda_c \cdot \tag{16}$$

Coeficientul α_2 în situația unui schimbător de căldură vertical va avea două expresii diferite funcție de produsul $(Ga.Pr.K)$ și anume:

$$\alpha_2 = 57{,}89452 \cdot \frac{1}{q^{1/3}} \cdot \left(\frac{\gamma_c \cdot r_{ab}}{\nu_c}\right)^{1/3} \cdot \varepsilon \cdot \lambda_c \cdot \tag{17}$$

pentru $(\text{Ga. Pr. K}) < 10^{+15}$, și:

$$\alpha_2 = 5{,}90641 \cdot \frac{1}{q^{1/2}} \cdot \left(\frac{r_{ab} \cdot \gamma_c}{\nu_c}\right)^{1/2} \cdot \varepsilon \cdot \lambda_c^{3/2} \cdot l, \tag{18}$$

pentru $(Ga \cdot Pr \cdot K) > 10^{15}$.

Deoarece conform cu [3]:

$$Ga = \frac{g \cdot l^3}{\nu_c}$$

$$Pr = 3\,600 \cdot \frac{c_c \cdot \gamma_c \cdot \nu_c}{\lambda_c}$$

$$K = \frac{r_{ab}}{c_c \cdot (t_i - t_c)}.$$

produsul $(Ga \cdot Pr \cdot K)$ este:

$$(Ga \cdot Pr \cdot K) = 35\,316 \cdot \frac{l^3 \cdot r_{ab} \cdot \gamma_c}{\nu_c \cdot \lambda_c (t_i - t_c)}. \tag{19}$$

Calculul coeficientului α_2 se poate face stabilind mărimile fizice λ_c, ν_c și γ_c la temperatura peliculei de condensat [1]:

$$t_c = t_i - \frac{0{,}5 \cdot k}{\varepsilon \cdot \alpha_2} \cdot \left(t_i - \frac{\tau_i + \tau_f}{2}\right). \tag{20}$$

Pornind de la relațiile enunțate, diferența medie logaritmică de temperatură între agentul termic primar și secundar poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta t_{med} = \frac{\tau_f - \tau_i}{\ln\left(1 - \frac{\tau_f - \tau_i}{t_i - \tau_f}\right)} = (A_1 + B_1)\cdot Q_{ef}\cdot \frac{1}{l\cdot n} + C\cdot\left(\frac{Q_{ef}}{n}\right)^m\cdot\left(\frac{1}{l}\right)^p, \quad (21)$$

în care:

$$A_1 = A_{11} = 220{,}4178544\cdot\frac{(\gamma_f\cdot\nu_f)^{0,35}}{(c_f)^{0,55}}\cdot\frac{1}{\lambda_f\, 0{,}55}\cdot\left(\frac{g\cdot d_1}{D_f}\right)^{0,8}. \quad (22)$$

pentru $Re_f > 10^4$.

$$A_1 = A_{12} = 1\,466{,}3023\cdot\frac{(\gamma_f\cdot\nu_f)^{0,467}}{c_f^{0,433}}\cdot\frac{1}{\lambda_f^{0,567}}\cdot\left(\frac{g\cdot d_1}{D_f}\right)^{0,9}, \quad (23)$$

pentru $2\,320 < Re_f < 10^4$.

Relația care permite determinarea valorii coeficientului B_1 este:

$$B_1 = 0{,}1591\cdot(1/\lambda_1\cdot\ln d_2/d_1 + 1/\lambda_2\cdot\ln d_1/d_1 + 0{,}0003). \quad (24)$$

De asemenea, pentru schimbător de căldură orizontal:

$$C = C_1 = 0{,}010265\cdot\left(\frac{\nu_c}{\gamma_c\cdot r_{ab}}\right)^{1/3}\cdot\frac{1}{\varepsilon\cdot\lambda_c}\cdot\frac{1}{d_2}, \quad (25)$$

$$p = m = 4/3.$$

iar pentru schimbător de căldură vertical:

$$C = C_{11} = 0{,}53561\cdot C_1.$$

$$p = m = 4/3$$

dacă $(Ga\cdot Pr\cdot K) < 10^{15}$:

$$C = C_{12} = 0{,}0539\cdot\left(\frac{\nu_c}{\gamma_c\cdot r_{ab}}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon\cdot d_2}\right)\frac{1}{\lambda_c^{3/2}}; \quad (26)$$

$$p = 5/2;\ m = 3/2$$

dacă $(Ga\cdot Pr\cdot K) > 10^{15}$.

Ca observații generale în vederea utilizării acestor relații se precizează următoarele:

— t_i, temperatura aburului, se consideră egală cu temperatura de saturație;

— inițial, în vederea calculului temperaturii t_c se aleg pentru α_2 și k valori medii caracteristice schimbului de căldură, urmînd ca funcție de temperatura t_i dedusă din relația (21) să se corecteze printr-un calcul iterativ.

Cu ajutorul relațiilor (10), (20) și (21) este posibil să se determine valorile mărimilor l și t_i pentru care cheltuielile anuale de exploatare sînt minime. Pentru aceasta este necesară o utilizare a diverselor ecuații matematice conform unui algoritm ce se va descrie în cele ce urmează. În toate iterațiile, diametrele d_1 și d_2, ca și coeficientul n, se consideră constante, alegîndu-se pe baza considerentelor de gabarit, rezistență mecanică etc., conform recomandărilor din literatura tehnică de specialitate [1] sau normativelor. Se poate preciza că pentru valori mai mici ai parametrilor d_1, d_2 și n se asigură o viteză mai mare a agentului termic secundar, deci o sarcină termică mai mare.

Procedeul de calcul presupune că mărimea care se optimizează, variabilă de la o iterație la alta, este lungimea l.

În scopul micșorării numărului de iterații pentru determinarea suprafeței de transfer (respectiv a mărimii l), este recomandabil ca inițial să se recurgă la un calcul aproximativ utilizînd relația (7) și relația:

$$l = \frac{2\cdot Q_{ef}}{\pi\cdot d\cdot n\cdot k\cdot\Delta t_{med}}\ [\text{m}]. \quad (29)$$

Alegînd pentru coeficientul k o valoare medie, se poate stabili prin relațiile (7) și (29) temperatura t_i pentru care C'_{tot} este minim, precum și valoarea corespunzătoare a lungimii l.

În privința temperaturii t_i se adoptă inițial o valoare:

$$t_i = \tau_f + (3\ldots 6)\ ^\circ\text{C},$$

care în cele mai multe cazuri duce rapid la soluția optimă. Pentru fiecare iterație se calculează valoarea t_c cu ajutorul relației (20). Din tabelele cunoscute se determină valorile constantelor λ_c, ν_c și γ_c, iar cu ajutorul acestora se calculează Δt_{med} folosind ecuația (21). Se constată însă că valoarea temperaturii t_c obținute din relația (20) este aproximativă, deoarece se determină pe baza unor mărimi k și α_2 alese. Înlocuind în ecuația (20) valoarea lui α_2 din ecuațiile (17) și (18), ținînd seama de expresiile constantei C conform ecuațiilor (24) și (25), se obține relația:

$$t_c = t_i - \left(\frac{Q_{ef}}{l\cdot n}\right)^m\cdot\frac{1}{1+\frac{d_1}{d_2}}\cdot\frac{1}{\Delta t_{med}}\cdot\frac{C}{\varepsilon}\cdot\left(t_i - \frac{\tau_i - \tau_f}{2}\right). \quad (28)$$

Avînd Δt_{med} găsit anterior, este posibil calculul exact al temperaturii t_c. Dacă diferența dintre această valoare și cea anterioară obținută cu relația (20) nu depășește o anumită limită β (se recomandă $\beta = 1\ldots 2$), înseamnă că erorile introduse prin utilizarea ecuației (20) sînt neglijabile. În caz contrar trebuie ca pentru noua valoare a lui t_c să se determine din tabele λ_c, ν_c și γ_c, iar apoi să se calculeze coeficienții C și Δt_{med}. În general se constată că practic încă o reluare a calculelor de corecție nu mai este necesară.

4. Echivalentul în apă al agentului termic secundar

După cum se constată din cele de mai sus, dificultatea principală constă în cunoașterea unei valori aproximative a coeficientului total de transfer termic k. Din acest motiv se propune ca întregul calcul să se efectueze pentru apă (agent termic secundar), utilizîndu-se un coeficient de corecție corespunzător.

Analizînd relația (21), se constată că numai coeficientul A_1 depinde de caracteristicile fizice ale agentului termic secundar. Prin urmare, cînd ceilalți factori pe baza cărora se calculează coeficienții B_1 și C nu se schimbă, făcînd diferența între valorile mărimii Δt_{med} determinate pentru un fluid oarecare și apă, se obține:

$$\Delta t_{medf} - \Delta t_{meda} = (A_{1f} - A_{1a})\cdot\frac{Q_{ef}}{l\cdot n}, \quad (30)$$

unde A_{1f}, A_{1a} sînt coeficienții A_1 calculați pentru fluidul considerat și, respectiv, pentru apă, sau:

$$\Delta t_{medf} = \Delta t_{meda} + A_{1a} \cdot Q_{ef} \cdot (l \cdot n)^{-1} \cdot \left(\frac{A_{1f}}{A_{1a}} - 1 \right), \quad (31)$$

sau încă:

$$\Delta t_{medf} = \Delta t_{meda} + A_{1a} \cdot Q_{ef} \cdot (l \cdot n)^{-1} \cdot (E - 1), \quad (32)$$

unde prin $E = A_{1f}/A_{1a}$ s-a notat echivalentul în apă al fluidului dat și care conform relațiilor (22) și (23) devine:

$$E = \frac{\gamma_f/\gamma_a \cdot \nu_f/\nu_a)^p}{(c_f/c_a)^r} \cdot \left(\frac{\lambda_a}{\lambda_f} \right)^s, \quad (33)$$

unde:
$p = 0,35$; $r = 0,45$ și $s = 0,6$ pentru (Re_a și Re_f) $> 10^4$; $p = 0,467$; $s = 0,567$; $r = 0,433$ pentru $2\,320 < (Re_a; Re_f) < 10^4$.

Calculul în acest caz presupune ca:

$$D_a = D_f.$$

5. Calculul tehnico-economic al suprafeței de transfer a schimbătoarelor de căldură cu ajutorul calculatoarelor electronice cifrice

Deoarece metoda expusă implică un calcul iterativ complicat, se recomandă utilizarea unui calculator electronic cifric.

Pornind de la algoritmul expus anterior, s-a întocmit o schemă logică pentru elaborarea programului de calcul pe un calculator electronic (fig. 3).

Schema cuprinde trei cicluri principale:

1) ciclul de calcul al valorii aproximative a temperaturii t_i cu ajutorul relației (7);

2) calculul de corecție funcție de temperatura t_c;

3) ciclul de calcul al lungimii l optime.

Primul ciclu este realizat de operatorii: 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 11; 40; 41. În fiecare iterație se modifică t_i cu rația δ.

Prin operatorul 10 se asigură ieșirea din acest ciclu și trecerea în ciclul al doilea.

Operatorii logici 5; 6; 8, precum și operatorii de inițializare 7 și 9 servesc la determinarea valorii minime a cheltuielilor de calcul. La sfîrșitul celui de-al doilea ciclu se verifică prin operatorii 32 și 33 dacă diferența dintre două valori ale temperaturii t_c determinate cu relațiile (20) și (28) este mai mare ca abaterea admisă β. În caz afirmativ, calculul se reface modificînd λ_c, ν_c și γ_c corespunzător ultimei temperaturi t_c găsite cu relația (27). Modificarea mărimilor λ_c; ν_c, γ_c s-a ilustrat în schema logică prin operatorii 36 și STOP/START (37). Cînd se dispune de un calculator electronic modern care utilizează o memorie externă cu acces liber de mare capacitate (discuri și benzi magnetice), operatorii menționați (36 și 37) nu sînt necesari. Calculatorul în acest caz are posibilitatea să aleagă dintr-un set de date valorile mărimilor λ_c, ν_c și γ_c corespunzătoare temperaturii t_c. În situația că se lucrează cu calculatoare mijlocii, care nu dispun de memorie externă de mare capacitate, prin operatorul 39 se tipărește ultima valoare a lui t_c și operatorul STOP/START comandă oprirea mașinii. Din exterior, pe bandă sau cartele perforate, se introduc valorile mărimilor λ_c, ν_c și γ_c corespunzătoare temperaturii t_c și se repornește mașina prin operatorul STOP/START.

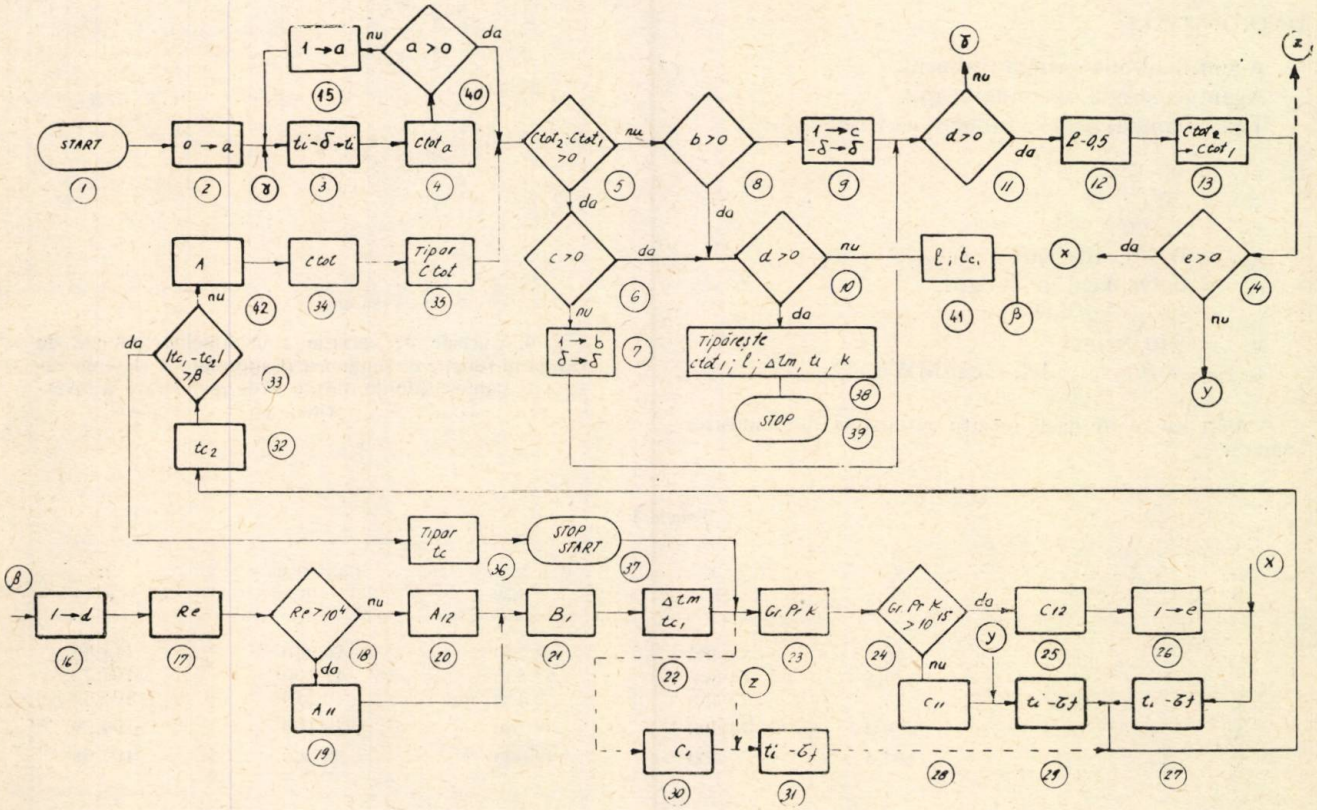


Fig. 3. Schema bloc pentru calculul tehnico-economic al schimbătoarelor de căldură.

Operatorii, aritmetici și logici 14; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29 servesc numai la calculul unui schimbător de căldură vertical, pentru schimbătorul de căldură orizontal fiind înlocuiți cu operatorii 30 și 31. Ciclul al treilea este alcătuit din operatorii care aparțin (primelor două cicluri. În acest ciclu se calculează cheltuielile totale (operatorul 34), a căror valoare eventual tipărită (operatorul 35) este comparată cu rezultatele găsite în iterațiile anterioare. Cînd s-a obținut valoarea minimă a cheltuielilor totale, prin operatorii 6; 7; 8; 9 și 10 se comandă ieșirea din ciclu și oprirea mașinii, după ce în prealabil prin operatorul 38 s-a tipărit rezultatul.

6. Concluzii

Metoda de calcul folosită este iterativă, permițînd determinarea soluției — suprafeței de schimb de căldură și a temperaturii inițiale a aburului — pentru care cheltuielile de exploatare sînt minime. La elaborarea modelului matematic, ca un element nou s-a luat în considerare consecințele preluării dintr-un sistem de termoficare a energiei termice necesare schimbătorului de căldură.

Prin introducerea noțiunii de echivalent în apă a agentului termic secundar se elimină dificultățile ridicate de necesitatea determinării coeficienților de transfer de căldură, reducînd problema la una de schimb de căldură apă-abur, care este în genere mai bine cunoscută.

Principalul avantaj al acestei metode de calcul constă în obținerea unor soluții pentru care cheltuielile totale de exploatare a schimbătorului de căldură sînt minime. Acest lucru se constată din următorul exemplu de aplicare:

DATE INIȚIALE

Agentul termic primar: aburul.
Agentul termic secundar: apa.
Tipul scimbătorului: tubular vertical.

$D_a = 60$ t/h.
$\tau_i = 20$°C.
$\tau_f = 100$°C.
$\nu_a = 0{,}478 \cdot 10^{-6}$ m²/s.
$c_a = 0{,}998$ kcal/m · h · grd.
$\gamma_a = 983{,}2$ kgf/m³.
$p_a = 970$ lei/m² *
$b_{C.T.E.} - b_{C.E.T.} = 1{,}1$ Gcal/MWh.

$h = 4\,000$ h/an.
$b = 56$ lei/Gcal *.
$a_s = 0{,}164$ *.
$T = 5$ ani.
$\lambda_f = 56{,}7 \cdot 10^{-2}$ kcal/m.h.grd.
$d_1 = 21$ mm

REZULTATE

$k = 1\,900$ kcal/m². h . grd.
$S = 94$ m².
$l = 5$ m.
$g = 60$ de țevi,
$a = 4$ treceri.
$\Delta t_{med} = 27{,}6$°C.
$t_i = 104$°C.
$t_i - \tau_f = 4$°C.

Pentru alte termene de recuperare a investițiilor rezultatele sînt indicate în tabela 1.

Din analiza rezultatelor obținute în acest exemplu a rezultat că la o creștere a temperaturii aburului cu numai 1,5°C cheltuielile totale de exploatare se pot majora cu 3 000 de lei, ceea ce reprezintă 3% din costul schimbătorului de căldură.

Curbele din figura 4 arată că valoarea lungimii, respectiv a suprafeței optime, depinde esențial de timpul de recuperare a investiției. Pentru un raport al timpilor de recuperare de 5, 10, raportul lungimilor l este circa 0,91, iar al cheltuielilor circa 1,26.

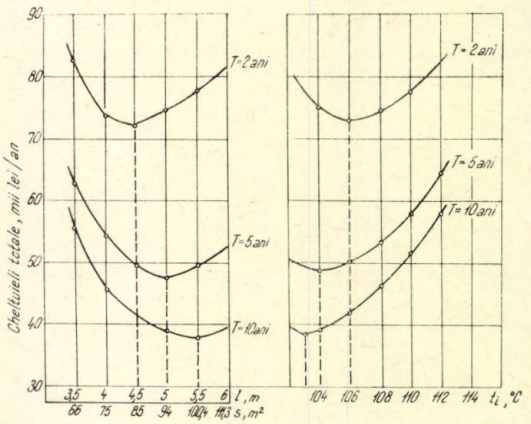


Fig. 4. Curbele de variație a cheltuielilor anuale de calcul în funcție de lungimea P, suprafața S și temperatura t_1 pentru diferite durate T de recuperare a investiției.

* Aleși ca valori medii pentru instalațiile din industria chimică.

Tabela 1 **

Nr. crt.	l m	S_2 m	C_{tot} lei/an $T = 2$ ani	C_{tot} lei/an $T = 5$ ani	C_{tot} lei/an $T = 10$ ani	t_i °C
1	3,5	66	81 400	62 700	56 300	111,85
2	4	75,5	73 800	52 500	45 100	107,75
3	4,5	85	72 450	48 450	40 250	105,55
4	5	74 900	74 900	48 200	39 100	104,00
5	5,5	104,4	77 400	49 000	38 000	103,08

** g și a sînt constante pentru toate variantele

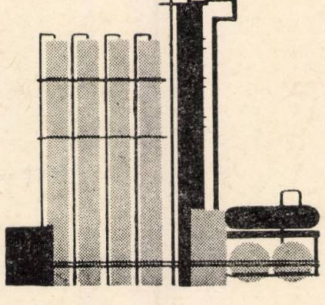
În concluzie, un astfel de calcul este necesar să se întocmească chiar dacă este vorba de același schimbător de căldură, dacă acesta lucrează în instalații diferite, caracterizate prin alt timp de recuperare a investițiilor.

NOTAȚII

p_s — prețul de cost al unității de suprafață de transfer termic, lei/m²
d — diametrul mediu al unei țevi a schimbătorului de căldură, în m
l — lungimea unei țevi, în m
n — produsul dintre numărul de țevi al unei treceri (g) și numărul de treceri (a)
a_s — cota anuală de amortizare și întreținere a schimbătorului de căldură, (%/100)
η_p — randamentul pompelor utilizate pentru transportul agentului termic secundar
T — durata de recuperare a investițiilor, în ani
h — numărul maxim anual de ore de utilizare a schimbătorului de căldură, în ore/an
b — prețul convențional al energiei termice,în lei/Gcal:
e — prețul energiei electrice, în lei/kWh
γ_a, γ_c, γ_f — greutatea specifică a apei, respectiv a condensatului sau a unui fluid oarecare, în kgf/m³
ν_a, ν_c, ν_f — viscozitatea cinematică a apei, respectiv a condensatului sau unui fluid oarecare, în m²/s
c_a, c_c, c_f — căldura specifică a apei, respectiv a condensatului sau unui fluid oarecare, în kcal/kg.grd
λ_1, λ_2 — coeficientul de conductivitate termică a materialului țevii, respectiv al impurităților depuse pe suprafața țevii, în kcal/m.h.grd.
d_1, d_2 — diametrul interior, respectiv exterior, al țevii schimbătorului de căldură, în m
D_a, D_f — debitul apei, respectiv al altui fluid, în kg/h
Ga, Pr, K — criterii de similitudine care caracterizează schimbul de căldură la condensarea aburului
ε — coeficient care ține seama de modul în care sînt așezate țevile în fasciculul schimbătorului de căldură
Re_a, Re_f — numărul Reynolds pentru apă, respectiv pentru un fluid oarecare
$\Delta t_{med a}$, $\Delta t_{med f}$ — diferența medie logaritmică de temperatură pentru apă, respectiv pentru un fluid oarecare, în grd.
r_{ab} — căldura de vaporizare a apei la presiunea p_2 corespunzătoare temperaturii t_i, în kcal/kg
λ_f, λ_c — coeficientul de conductivitate termică a fluidului, respectiv al peliculei de condensat, în kcal/m.h. grd.
S — suprafața de transfer de căldură a schimbătorului de căldură, în m².

Bibliografie

1. Kicighin, M. A. și Kostenco, G. N. Schimbătoare de căldură și instalații de vaporizare, București, Editura tehnică, 1958.
2. Melentiev, L. A. Probleme de bază ale termoenergeticii industriale, București, Editura tehnică, 1957.
3. Nerescu, I. și Constantinescu, P. Probleme de termotehnică, București, Editura tehnică, 1960.
4. Essayan, L. În: Rev. de Chim., **17**, 1967, p. 160.
5. Essayan, L. În: Rev. de Chimie., **16**, 1966, p. 734.
6. Stăncescu, I. D. Bazele tehnice și economice ale termoficării, București, Editura tehnică, 1961.



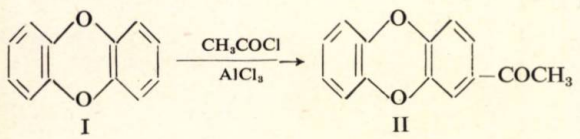
G. Vasiliu şi I. Baciu

SINTEZE ÎN CLASA DIBENZ-*p*-DIOXINULUI. II

SINTEZA 2-ACETILDIBENZ-*p*-DIOXINULUI ŞI A UNOR DERIVAŢI AI SĂI

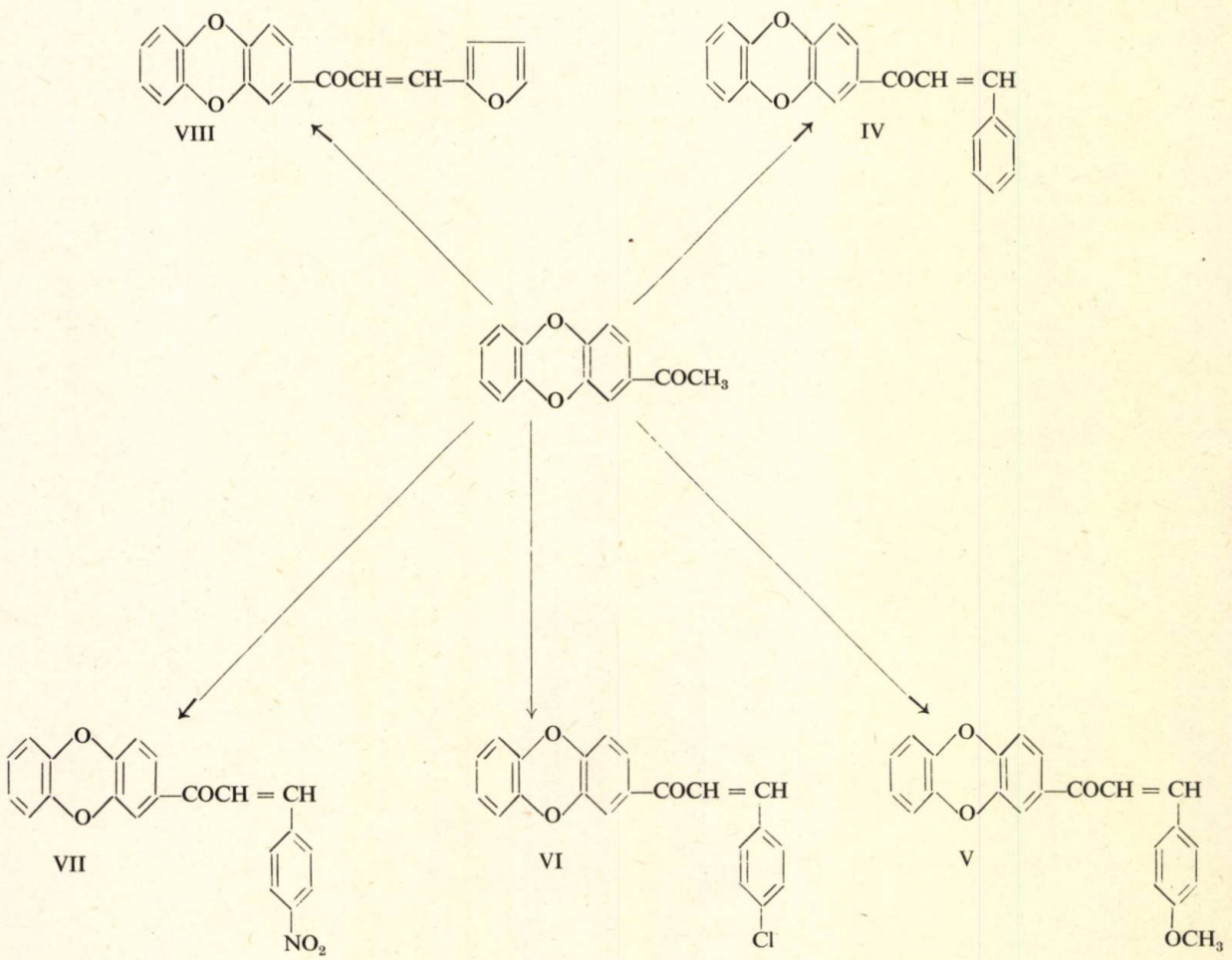
Calconele compuşilor heterociclici au căpătat în ultimul timp o importanţă crescîndă datorită proprietăţilor lor fiziologice [1—3] cît şi posibilităţilor de transformare în alţi compuşi importanţi [4—6].

Pentru a obţine calcone în clasa dibenz-*p*-dioxinului (I) autorii au sintetizat 2-acetildibenz-*p*-dioxinul (II) cu randamente bune prin acetilarea directă a dibenz-*p*-dioxinului:



I II

Caracterizarea acestui compus a fost făcută prin trecerea în oxima corespunzătoare. Calconele derivate de la 2-acetildibenz-*p*-dioxin au fost obţinute în mediu alcalin cu randamente bune. Aldehida benzoică, furfurolul, precum şi aldehidele benzoice substituite în poziţia para (*p*-metoxi, *p*-clor, *p*-nitro) se comportă normal în reacţia cu 2-acetildibenz-*p*-dioxinul într-o soluţie alcoolică de etoxid de sodiu, la temperatura camerei, raportul molar cetonă: aldehidă fiind de 1:1, obţinîndu-se astfel calconele corespunzătoare (IV — VIII):

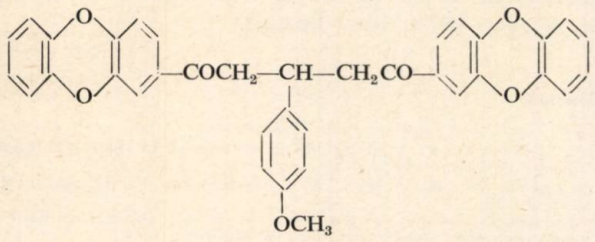


VIII IV

VII VI V

În infraroșu, toate calconele obținute prezintă benzile caracteristice legăturii duble conjugate la 1 630 cm^{-1} și grupării carbonil conjugate cu dubla legătură la 1 650 cm^{-1}.

În cazul condensării *p*-metoxibenzaldehidei cu 2-acetildibenz-*p*-dioxinul în soluție alcoolică de etoxid de sodiu la cald (78°C), adăugarea aldehidei făcîndu-se treptat pentru a avea permanent un exces de cetonă și folosind un raport molar aldehidă: cetonă de 1:2, se obține ca produs de condensare δ-dicetona corespunzătoare (IX):



IX

Spectrul infraroșu al acestei dicetone nu mai prezintă benzile caracteristice legăturii duble conjugate prezentînd însă pe cele caracteristice grupării carbonil conjugate cu nucleul aromatic la 1 665 cm^{-1}.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea dibenz-*p*-dioxinului (I)

S-a lucrat după Gilman și Struckwisch [7], randament 30—40%, p. t. = 119°C.

Sinteza 2-acetildibenz-*p*-dioxinului (II)

Într-un balon de 1 l, prevăzut cu un agitator mecanic, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent cu un tub de clorură de calciu, se introduc 70 g dibenz-*p*-dioxin dizolvat în 450 ml de sulfură de carbon anhidrizată și 40 g clorură de aluminiu anhidră. Sub agitare energică se picură 20 g de clorură de acetil timp de 1,5 ore. Se degajă în tot timpul reacției acid clorhidric. După adăugarea întregii cantități de clorură de acetil se încălzește la reflux pe baie de apă încă 1,5 ore. Amestecul de reacție răcit se descompune cu gheață și acid clorhidric diluat. Precipitatul obținut se filtrează și se spală bine cu o soluție de bicarbonat de sodiu și apoi cu apă. Soluția de sulfură de carbon separată, se spală, de asemenea, cu bicarbonat de sodiu și apă, se evaporă la sec rămînînd un produs solid brun închis.

Cele două produse solide obținute se reunesc și se distilă în vid. Distilă la început dibenz-*p*-dioxinul nereacționat (137—140°C/3 torri) și apoi 2-acetildibenz-*p*-dioxinul (189—191°C/3 torri). Se obțin 31 g acetil derivat de culoare albă, care se recristalizează din alcool etilic. Rezultă cristale alb-sidefii cu p.t. = = 133—134°C.

Analiză pentru $C_{14}H_{10}O_3$

	Calculat	Găsit
C%	74,33	74,16
H%	4,42	4,60

Sinteza dibenz-*p*-dioxin-2-acetil oximei (III)

La o soluție de 10 g 2-acetildibenz-*p*-dioxin în 100 ml alcool etilic absolut, se adaugă 7,5 g clorhidrat de hidroxilamină și 45 ml de piridină anhidră. Amestecul de reacție se încălzește sub agitare 4 ore pe baie de apă. La răcire, cristalizează oxima de culoare albă, care se filtrează și se spală cu alcool pe filtru p.t. = 175—176°C. Filtratul se diluează cu apă cînd mai precipită o nouă cantitate de oximă. Randament 10,1 g. Se recristalizează din etanol, cristale albe, cu p.t. = 175—176°C.

Analiză pentru $C_{14}H_{11}O_3N$

	Calculat	Găsit
N%	5,80	5,96

Sinteza calconei (IV)

Se dizolvă 2,26 g de 2-acetildibenz-*p*-dioxin în 100 ml alcool etilic absolut la care se adaugă 1,06 g de aldehidă benzoică. La temperatura camerei, sub agitare energică se picură 2 ml de soluție de etoxid de sodiu 2N. Precipită calcona de culoare galben-deschis. Randament 92%. Se recristalizează din benzen, paete galben-deschis, cu p.t. = 172—173°C.

Sinteza calconei (V)

2,26 g acetildibenz-*p*-dioxin (0,01 M) se solvă în 70 ml etanol absolut la care se adaugă 1,36 g (0,01 M) de aldehidă *p*-anisică. La temperatura camerei se introduc sub agitare 2 ml de etoxid de sodiu 2 N. Se lasă cîteva ore în repaus și precipitatul se filtrează. Se obține un produs galben deschis, care se recristalizează din benzen, p.t. = 157—158°C. Randament 95%.

Spectrul I. R.

ν C = C	1 630 cm^{-1}
ν C = O	1 650 cm^{-1}

Sinteza calconei (VI)

Se dizolvă 1,13 g de 2-acetildibenz-*p*-dioxin în 75 ml etanol absolut și se adaugă apoi 0,7 g de *p*-clorbenzaldehidă. La temperatura camerei, sub agitare energică, se picură 2 ml soluție de etoxid de sodiu 2 N. Se obțin 1,6 g calconă, de culoare galben-verzui, cu p.t. = 231—233°C (din benzen).

Spectrul I. R.

ν C = C	1 630 cm^{-1}
ν C = O	1 650 cm^{-1}

Sinteza calconei (VII)

La o soluție de 1,13 g 2-acetildibenz-*p*-dioxin și 0,6 g *p*-nitrobenzaldehidă în 70 ml etanol absolut se adaugă sub agitare energică 1 ml etoxid de sodiu 2 N. Randament 1,7 g calconă, cristale galben-strălucitoare, p.t. 269—270°C (din benzen).

Analiză pentru $C_{21}H_{13}O_5N$

	Calculat	Găsit
N%	3,89	4,05

Sinteza calconei (VIII)

Se dizolvă 1,13 g 2-acetildibenz-*p*-dioxin și 0,40 g furfurol în 70 ml etanol absolut și la temperatura camerei, sub agitare energică se adaugă 1 ml etoxid de sodiu 2 N. Randament 92%. Cristale galbene, cu p.t. = 162—164°C (din benzen).

Spectrul I. R.

ν C = C ..... 1 630 cm^{-1}
ν C = O ..... 1 650 cm^{-1}

Sinteza dicetonei (IX)

Într-un balon de 50 cm^3 s-a introdus 2,26 g (0,01 M) de 2-acetildibenz-*p*-dioxin și 30 ml etoxid de sodiu 0,5 N. După dizolvarea completă la cald a 2-acetil-dibenz-*p*-dioxinului se adaugă treptat sub agitare energică, 0,68 g aldehidă p-anisică. După cîteva minute se depune un precipitat abundent și se continuă încălzirea la reflux încă 45 de minute.

Se răcește, se filtrează produsul solid, se spală cu alcool pe filtru, apoi cu apă și din nou cu alcool. Randament 85%. Se obțin microcristale albe, cu p.t. = 186—187°C (din dioxan).

Bibliografie

1. Buu-Hoi, N. P., Xuong, N. D. și Sy, M. În: Bull. Soc. Chim France, 1956, p. 1 646.
2. Welsch, M., Buu-Hoi, N. P. și Binon, F., Experienţa **11**, 1955, p. 350.
3. Melnicov, N. N. și Baskakov, I. A., Himia Herbitidov i regulatorvo rosta rastenii. Izd. him. lit., Moscova, 1962.
4. Tilicenko, M. N., și Astahova, N K., Doklady Acad. Nauk SSSR **74**, 1950, p. 951.
5. Colonge, J., În: Bull. Soc. Chim. France, 1955, p. 2 250.
6. Bărbulescu, N. În: Rev. Chim. **7**, 1956, p. 45.
7. Gilman, H. și Struckwisch, C. G. În: J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 1 461—1 464.

REVISTA RASSEGNA CHIMICA

SE PUBLICĂ LA 2 LUNI

Se ocupă în principal de problemele științifice și practice privind produsele care au legătură cu chimia alimentară, chimia analitică, chimia agrară, chimia industrială și tot ceea ce privește în general, bunurile de consum.

Costul unui abonament pentru străinătate, £ 8000

Direcțiunea: 00136 ROMA — Viale Tito Livio, 19

Editura:

TECNINDUSTRIA EDITRICE: 00193 — ROMA, Via Crescenzio, 43

S. Trestianu

APLICAŢIILE NEANALITICE ALE CROMATOGRAFIEI DE GAZE*. I

Posibilităţile analitice ale cromatografiei de gaze şi anume: capacitatea excepţională de separare, sensibilitatea şi rapiditatea, conferă acestei metode un loc de o deosebită importanţă în rîndul metodelor fizico-chimice de analiză. Cercetările recente, avînd drept scop perfecţionarea tehnicilor, construirea unor detectori sensibili şi specifici, realizarea unor noi tipuri de coloane şi îmbunătăţirea selectivităţii fazelor staţionare, au dus la rezultate spectaculoase. Automatizarea aparaturii comerciale ca şi perfecţionarea procedeelor continui au permis totodată valorificarea posibilităţilor preparative ale metodei.

Cromatografia de gaze, în afara aplicaţiilor menţionate, poate fi utilizată direct la măsurarea unor mărimi fizico-chimice. Importanţa acestor aplicaţii „neanalitice" constă în faptul că determinările efectuate prin metode cromatografice sînt mai simple şi mai rapide decît cele executate cu ajutorul metodelor tradiţionale (statice), rezultatele măsurătorilor fiind comparabile ca precizie.

Metoda gaz-cromatografică permite atît măsurarea unor mărimi caracteristice stării de echilibru (tabela 1),

Tabela 1

MĂRIMI CARACTERISTICE STĂRII DE ECHILIBRU A UNUI SISTEM (MĂRIMI DE ECHILIBRU)

1. Constante de repartiţie gaz-lichid. Entalpii libere, entalpii şi entropii molare de vaporizare din soluţie.
2. Constante de repartiţie gaz-suprafaţa lichidului.
3. Coeficienţi de virial de interacţie.
4. Coeficienţi de activitate. Entalpii libere, entalpii şi entropii parţial molare de exces.
5. Izoterme şi izostere de adsorbţie. Călduri de adsorbţie.
6. Suprafeţe specifice *.
7. Presiuni de vapori.
8. Constante de stabilitate ale complecşilor moleculari reversibili.

* Suprafaţa specifică este o constantă de material.

Tabela 2

MĂRIMI CE CARACTERIZEAZĂ EVOLUŢIA ÎN TIMP A UNUI SISTEM (MĂRIMI DE NEECHILIBRU)

1. Coeficienţi de interdifuzie în gaze.
2. Coeficienţi de difuzie în lichide.
3. Constantele cinetice ale proceselor de adsorbţie şi desorbţie.
4. Coeficienţi de transfer de masă între faze.

cît şi a unor mărimi ce caracterizează evoluţia în timp a unui sistem şi anume mărimi de transport şi constante cinetice (tabela 2). Un domeniu deosebit de promiţător al aplicaţiilor neanalitice îl constituie studiul cinetic al reacţiilor chimice care se desfăşoară în coloana cromatografică concomitent cu procesul de eluţie (reacţii în regim cromatografic).

Posibilitatea determinării atît a unor mărimi de echilibru, cît şi a unor mărimi de „neechilibru" prin metoda gaz-cromatografică, se datorează faptului, că migrarea zonei de concentraţie a componentului de-a lungul coloanei are loc astfel încît deplasarea maximului zonei este dirijată de proprietăţile de echilibru ale componentului în sistem, pe cînd lărgirea zonei este determinată de procesele cinetice şi de difuzie. Pentru măsurarea mărimilor de echilibru va fi deci utilizată una din mărimile de reţinere: timpul t_R, sau volumul de reţinere V_R. Determinarea mărimilor de „neechilibru" necesită măsurarea uneia din mărimile care caracterizează lărgimea vîrfului cromatografic: semilărgimea vîrfului în punctul de inflexiune, τ, lărgimea la bază a vîrfului cromatografic, Δt (exprimate în unităţi de timp) sau înălţimea talerului teoretic H (fig. 1).

Aplicaţiile neanalitice ale cromatografiei de gaze au format obiectul unor referate de ansamblu: Cremer [1], Khan [2], Döring [3], Giddings şi Malik [4] şi Kobayashi, Chappelear şi Deans [5]. De asemenea, se cunosc şi tratări ale unor subiecte mai restrînse din acest domeniu. În această lucrare se urmăreşte prezentarea ilustrativă a aplicaţiilor neanalitice ale cromatografiei de gaze (o lucrare mai amplă va fi publicată ulterior). În acest scop sînt descrise pe scurt unele dintre metodele utilizate pentru:

1. Determinarea unor mărimi caracteristice stării de echilibru.

2. Determinarea unor mărimi care caracterizează evoluţia în timp a sistemului (mărimi de neechilibru).

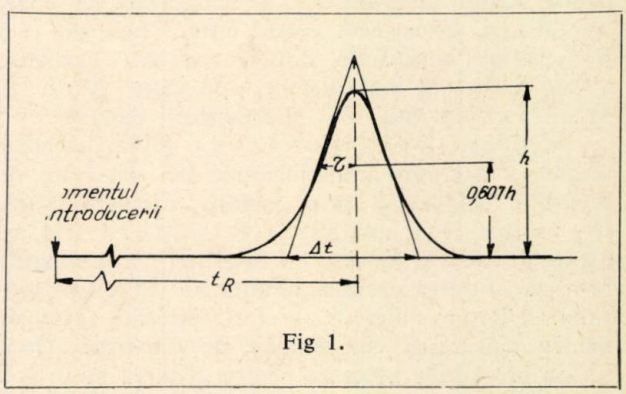


Fig 1.

* Conferinţă prezentată în cadrul Conferinţei de chimie fizică generală şi aplicată, 2—5 septembrie 1968, Bucureşti.

3. Studiul reacţiilor în regim cromatografic.

Metodele utilizate pentru măsurarea mărimilor de echilibru vor fi expuse ceva mai detaliat avînd în vedere că determinările experimentale sînt mai numeroase în acest domeniu, iar compararea rezultatelor cu cele obţinute prin metode tradiţionale au permis confirmarea corectitudinii procedeelor cromatografice. În cadrul părţii consacrate mărimilor de echilibru sînt discutate metodele cromatografice de investigaţie ale echilibrelor gaz-lichid, gaz-suprafaţa lichidului şi gaz-solid. Se expune aplicarea cromatografiei de gaze la studiul interacţiilor intermoleculare în gaze şi lichide (coeficienţi de virial şi coeficienţi de activitate) şi a complecşilor moleculari reversibili (complecşi π, complecşi cu transfer de sarcină, complecşi prin legături de hidrogen etc.). Tot în această parte a lucrării sînt prezentate procedeele cromatografice folosite la determinarea presiunilor de vapori şi a suprafeţelor specifice.

Spre deosebire de mărimile de echilibru, măsurarea mărimilor de „neechilibru" cu ajutorul cromatografiei de gaze nu poate fi în general realizată cu suficientă exactitate. Aceasta se datorează dificultăţii evaluării contribuţiilor individuale ale proceselor de difuzie şi cinetice la lărgirea vîrfului cromatografic. În plus, efecte de perturbaţie independente de procesul de eluţie propriu-zis pot produce lărgiri suplimentare ale zonei. Pînă în prezent singura mărime de neechilibru evaluată cu suficientă exactitate este o mărime de transport şi anume coeficientul de interdifuzie în gaze. Din acest motiv, în partea consacrată mărimilor de neechilibru vor fi expuse doar metodele folosite pentru măsurarea acestei mărimi.

În ultima parte a articolului sînt discutate metodele folosite în studiul reacţiilor chimice în regim cromatografic. Se menţionează că valorificarea rezultatelor experimentale este posibilă numai în anumite cazuri simple şi se exemplifică aceste cazuri. Totodată se analizează domeniul şi posibilităţile practice de aplicare ale diverselor teorii existente.

Notaţiile şi nomenclatura utilizate pentru mărimile cromatografice concordă, în măsura posibilităţilor, cu cele general acceptate [6].

1. Determinarea mărimilor caracteristice stării de echilibru

1.1. *Constante de repartiţie gaz-lichid. Entalpii libere, entalpii şi entropii molare de vaporizare din soluţie*

Posibilitatea utilizării cromatografiei de gaze pentru studiul termodinamic al echilibrului de repartiţie al unui component volatil între o fază gaz şi o fază lichid, constituită dintr-un solvent nevolatil, a fost remarcată încă din 1955 de către A. J. P. Martin [7], unul din descoperitorii metodei.

Porter, Deal şi Stross [8] au efectuat primele măsurători experimentale de constante de repartiţie gaz-lichid prin metoda cromatografică. Hofstee, Kwantes şi Rijnders [9] au extins metoda la sisteme cu fază staţionară volatilă prin presaturarea gazului purtător cu vaporii solventului. Ulterior, metoda a fost utilizată extensiv pentru măsurarea constantelor de repartiţie. Dacă se iau precauţiile necesare pentru evitarea adsorbţiei componentului pe suprafaţa lichidului şi a suportului solid, fenomene care pot dăuna corectitudinii rezultatelor, concordanţa între valorile determinate prin metoda cromatografică şi cele obţinute prin metode statice este foarte bună (tabela 3).

Tabela 3

COMPARAREA COEFICIENŢILOR DE REPARTIŢIE GAZ-LICHID DETERMINAŢI PRIN METODA CROMATOGRAFIEI DE GAZE ŞI METODE STATICE

Sistemul studiat	T, °C	K	
		cromatografie de gaze	static
n-Heptan — diizodecilftalat *	105	57,6	57,2
2-Propanol — diizodecilftalat *	105	26,1	25,8
Benzen — eterul crezilic al polietilenglicolului **	80	71,6	73,0
Ciclohexan — eterul crezilic al polietilenglicolului **	80	18,9	19,9

* După Parter, Deal şi Stross [8].
** După Anderson şi Napier [19].

Pentru determinarea constantei practice de repartiţie K, a unui component i între faza mobilă gaz şi faza staţionară lichid, se foloseşte legătura sa cu mărimile de reţinere:

$$K_i = \frac{c_i^s}{c_i^m} = \frac{R \cdot T}{v_L \cdot p_i^0 \cdot \gamma_i^\infty} = \frac{(V_N)_i}{V_L} = \frac{(V_g)_i T \cdot \rho_L}{(273°\mathrm{K})}, \quad (1)$$

unde:

c_i^s şi c_i^m sînt concentraţiile componentului în faza staţionară, respectiv mobilă, la temperatura coloanei, T, exprimate în g/cm³ sau moli/cm³;

p_i^0 — presiunea de vapori a componentului pur la temperatura T;

γ_i^∞ — coeficientul de activitate al componentului aflat la diluţie infinită în faza staţionară;

R — constanta gazului perfect;

V_L, v_L şi ρ_L — volumul, volumul molar şi densitatea fazei staţionare la temperatura coloanei;

$(V_N)_i, (V_g)$ — volumele de reţinere net, respectiv specific, ale componentului. Relaţia (1) arată că valoarea constantei practice de repartiţie se poate obţine cu uşurinţă din mărimile determinate curent în experienţele gaz-cromatografice. Constantele termodinamice de repartiţie k şi k_H se pot determina cu tot atîta uşurinţă folosind următoarele relaţii:

$$(k_H)_i = \frac{p_i}{x_i} = p_i^0 \cdot i = \frac{R \cdot T \cdot N_L}{(V_N)_i}, \quad (2)$$

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{R \cdot T \cdot N_L}{p \cdot (V_N)_i}, \quad (3)$$

unde:

p_i este presiunea parţială a componentului în faza gaz;

y_i, x_i — fracţiile molare ale componentului în faza mobilă, respectiv staţionară;
p — presiunea totală din sistem;
N_L — numărul de moli de fază staţionară din sistem.

Metoda expusă prezintă unele inconveniente, şi anume:

— datorită faptului că în tehnică de eluţie concentraţia componentului în faze trebuie să fie mică, măsurătorile sunt limitate numai de porţiunea iniţială, liniară, a izotermei de distribuţie;

— nu este posibilă determinarea coeficientului de repartiţie în amestecuri multicomponente deoarece în acest caz K depinde de concentraţiile tuturor componenţilor din soluţie [10].

Aceste dificultăţi pot fi depăşite prin utilizarea unei tehnici speciale: „cromatografia perturbată cu impuls de trasor radioactiv", propusă şi utilizată de şcoala de inginerie chimică de la Universitatea Rice din Texas condusă de profesorii K o b a y a s h i şi D e a n s [11—14] şi de către H e l f f e r i c h şi P e t e r s o n [15, 16]. În această tehnică, care reprezintă o combinaţie a technicilor frontală şi de eluţie, gazul purtător este format dintr-un amestec de componenţi solubili în faza staţionară. În gazul purtător se introduce un impuls de trasor radioactiv, constituit dintr-o specie marcată izotopic a unuia din componenţii aflaţi în faza gaz. Introducînd pe rînd specii marcate izotopic ale tuturor componenţilor din gazul purtător şi determinînd mărimile lor de reţinere cu ajutorul unui detector adecvat, se pot calcula constantele de repartiţie ale tuturor componenţilor din sistemul multicomponent într-un interval larg de concentraţii. În acest scop se utilizează relaţia:

$$k_i = \frac{ZRTN_L}{p \cdot (V_N)_i^*} + \sum_j \frac{(V_N)_j^*}{(V_N)_i^*} y_i, \qquad (4)$$

unde:

$(V_N)_L^*$ este volumul de reţinere net al speciei radioactive a componentului i, iar suma se referă la toţi componenţii din gazul purtător. Introducerea factorului de neidealitate (compresibilitate) al amestecului gazos, Z, este necesară ţinînd seama că în tehnica descrisă drept gaze purtătoare pot fi utilizate amestecuri complexe de gaze şi vapori, prezentînd abateri importante de la comportarea ideală, chiar la presiuni relativ mici.

Metoda estimării entalpiilor libere, entalpiilor şi entropiilor de vaporizare din soluţie prin măsurători gaz cromatografice a fost propusă de către L i t t l e w o o d, P h i l l i p s şi P r i c e [17] şi A n d e r s o n [18]. Primele măsurători experimentale au fost efectuate de A n d e r s o n şi N a p i e r [19] în anul 1957. Ulterior s-au executat un număr mare de determinări de acest fel. Dintre acestea se menţionează studiile efectuate de K e l k e r [20] care, utilizînd cristale lichide drept faze staţionare, determină variaţia entalpiilor parţial molare a unor substanţe dizolvate la schimbările de structură ale fazei staţionare. De asemenea, se remarcă cercetările lui T i v i n [21] privind studiul termodinamic al distribuţiei clorurilor metalelor tranziţionale între un gaz inert şi faze staţionare formate din săruri topite.

Evaluarea entalpiilor, entropiilor şi entalpiilor libere de vaporizare din soluţie se bazează pe studiul variaţiei mărimilor de reţinere cu temperatura. Metoda determinării entalpiilor de vaporizare din soluţie $(\Delta H_i^V)_{sol}$ se bazează pe relaţia de variaţie a constantei lui H e n r y cu temperatura şi pe legătura acesteia cu mărimile de reţinere furnizată de relaţia (2):

$$\frac{\mathrm{d} \ln (k_H)_i}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d} \ln p_i^0}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d} \ln \gamma_i^\infty}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_i^V}{RT^2} - \frac{\Delta H_i^M}{RT^2} = \frac{(\Delta H_i^V)_{sol}}{RT^2}, \qquad (5)$$

unde ΔH_i^V, ΔH_i^M sînt entalpia molară de vaporizare a componentului în stare pură şi respectiv entalpia molară de amestecare.

Exprimînd ecuaţia (5) într-o formă uşor modificată şi ţinînd cont de relaţia (2) se obţine:

$$-\frac{\mathrm{d} \log (k_H)_i}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\mathrm{d} \log \frac{(V_N)_i}{T}}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{(\Delta H_i^V)_{sol}}{4{,}575} (\Delta H_i^V \text{ în cal/mol}) \qquad (6)$$

Relaţia (6) arată că entalpia molară de vaporizare din soluţie se determină din panta dreptei obţinute reprezentînd $\log \frac{(V_N)_i}{T}$ în funcţie de $1/T$. Pentru determinarea entalpiei libere molare de vaporizare din soluţie, $(\Delta G_i^V)_{sol}$, se foloseşte relaţia termodinamică care corelează această mărime cu constanta lui H e n r y şi relaţia (2):

$$(\Delta G_i^V)_{sol} = RT \ln (k_H)_i = 4{,}575 \cdot T \left[\log RN_L - \log \frac{(V_N)_i}{T}\right], \text{ cal/mol.} \qquad (7)$$

Ţinînd cont de expresia binecunoscută:

$$(\Delta G_i^V)_{sol} = (\Delta H_i^V)_{sol} - T(\Delta S_i^V)_{sol}, \qquad (8)$$

entropia molară de vaporizare din soluţie $(\Delta S_i^V)_{sol}$ se calculează fie direct

$$(\Delta S_i^V)_{sol} = \frac{1}{T}[(\Delta H_i^V)_{sol} - (\Delta G_i^V)_{sol}], \qquad (9)$$

fie, mai bine, din variaţia entalpiei libere de vaporizare cu temperatura

$$(\Delta S_i^V)_{sol} = -\frac{\partial (\Delta G_i^V)_{sol}}{\partial T} \text{(cal/mol °K)}. \qquad (10)$$

Studiul cromatografic al echilibrului lichid-vapori poate furniza date de o deosebită importanţă în cercetările proceselor de distilare extractivă sau proceselor similare [22—27]. Datele cromatografice prezintă importanţă datorită faptului că separarea componenţilor, atît în procesul de distilare extractivă,

cît și în cel cromatografic, depinde de valoarea volatilității relative α_{ij}, ușor de determinat cromatografic:

$$\alpha_{ij} = \frac{p_i^0}{p_i^0} \cdot \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_i^\infty} = \frac{(V_N)_j}{(V_N)_i} \qquad (11)$$

1.2. *Coeficientul de repartiție gaz-suprafața lichidului*

S-a arătat că în anumite condiții în afara procesului de repartiție gaz-lichid pot deveni importante fenomenele de adsorbție pe suprafața fazei lichide. Procesele de adsorbție pe suprafața fazei staționare au o contribuție semnificativă în cazul eluției:

— componenților polari utilizînd faze staționare nepolare impregnate pe suporți cu activitate de adsorbție mare [28, 29];

— componenților puțin solubili în fazele staționare utilizate;

— componenților puternic polari folosind faze staționare cu polaritate ridicată.

Primele studii ale adsorbției componentului pe suprafața fazei staționare au fost efectuate de către Martin [30]. El a propus o ecuație modificată a volumului de reținere net care ține seama de fenomenul de adsorbție menționat:

$$(V_N)_i = \frac{c_i^s}{c_i^m} V_L + \frac{c_i^\sigma}{c_i^m} S_L = K_i V_L + K_i^\sigma S_L, \qquad (12)$$

unde:

c_i^σ este concentrația superficială a componentului în moli/cm² suprafață;

S_L — suprafața fazei staționare. Ecuația (12) poate fi pusă sub forma:

$$\frac{(V_N)_i}{S_L} = K_i \frac{V_L}{S_L} + K_i^\sigma, \qquad (13)$$

astfel încît reprezentînd $\frac{(V_N)_i}{S_L}$ în funcție de $\frac{V_L}{S_L}$ se poate determina atît K_i cît și K_i^σ. Pentru a verifica justețea presupunerilor sale el determină concentrația superficială c_i^σ atît din date cromatografice:

$$c_i = \frac{K_i^\sigma}{K_i} x_i N_L, \qquad (14)$$

cît și din izoterma de adsorbție Gibbs:

$$c_i = -\frac{c_i^s}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_i^s}\right) c_i^s = 0 \qquad (15)$$

determinînd tensiometric valoarea extrapolată la concentrație nulă a variației tensiunii superficiale cu concentrația componentului $(\partial\sigma/\partial c_i^s)_{c_i^s=0}$. Ținînd seama de dificultățile experimentale concordanța valorilor obținute de Martin prin cele două metode este bună (tabela 4). Studiile ulterioare efectuate de către Pecsok și colab. [31], Martire, Pecsok și Purnell [32] și Martire [33] au confirmat justețea presupunerilor lui Martin. Studiul cromatografic al echilibrului gaz-suprafața lichidului a fost folosit de Cremer

Tabe'a 4 *

COMPARAȚIE ÎNTRE CONCENTRAȚIILE SUPERFICIALE C_i^σ ALE DIFERIȚILOR COMPONENȚI ÎN α-CLORNAFTALINĂ LA 25°C

Componentul	K_i	$K_i^\sigma \cdot 10^6$	$C_i^\sigma \cdot 10^{11}$ (moli/cm²)	
			cromatografie de gaze **	static ***
n-Hexan	227	198	6,4	5,7
n-Heptan	725	634	6,4	6,1
2, 2, 4-Trimetilpentan	516	716	10,1	9,3
Ciclohexan	772	265	2,5	2,4
Benzen	954	342	2,6	2,4

* După datele lui Martin [30].
** Calculată cu relația (14).
*** Calculată cu relația (15).

[34] în scopul determinării entalpiei libere de adsorbție a componentului pe suprafața lichidelor. În acest scop a fost folosită relația termodinamică cunoscută care leagă entalpia liberă de constanta de echilibru.

Din cele expuse rezultă că metoda cromatografică are potențialități remarcabile în studiul adsorbției pe suprafața lichidelor. Totodată determinările de acest fel trebuie considerate ținînd seama de specificul metodei. Astfel, Martire și Pollara [35] au arătat că relația propusă de Martin pentru corectarea volumului de reținere are o valoare empirică deoarece izoterma de adsorbție Gibbs este valabilă pentru suprafețe plane, ceea ce nu corespunde cazului real al suprafeței fazei staționare.

1.3. *Coeficienți de virial de interacție*

Evaluarea cromatografică a coeficienților de virial de interacție între component și gazul purtător, B_{im}, se bazează pe observația că abaterea de la idealitate a fazei gaz, neglijată într-o primă aproximație, trebuie luată în considerare la măsurători mai exacte de coeficienți de activitate [36, 37] sau pentru a explica variația reținerii relative cu gazul purtător [38]. Metoda de estimare a coeficienților de virial de interacție, propusă inițial de către Desty și colab. [39], a fost perfecționată ulterior [40—43], mai ales datorită contribuției școlii de chimie-fizică de la Universitatea din Bristol. Metoda gaz cromatografică a fost utilizată pentru determinări de coeficienți de virial de interacție între diverși componenți, în special hidrocarburi, și gaze permanente [39, 40, 44—47]. Recent Pecsok și Windsor [48] au efectuat măsurători de coeficienți de virial de interacție între perechi de hidrocarburi utilizînd metanul și etanul drept gaze purtătoare. Valorile coeficienților de virial determinate prin metoda cromatografică concordă bine cu cele obținute prin metode statice [48—50] (tabela 5). Se menționează că un referat de ansamblu asupra domeniului este în curs de apariție [51].

Determinarea coeficienților de virial de interacție B_{im} prin metoda cromatografică se realizează urmărind variația volumului de reținere net cu presiunea medie din coloană, $\bar{p}$. În acest scop se utilizează relația:

$$\ln(V_N)_i = \ln (V_N)_i^0 + c_1 \bar{p}, \qquad (16)$$

Expresia (16) este corectă numai la presiuni moderate ale gazului purtător (pînă la 50—60 atm); la pre-

Tabela 5

COMPARAȚIE ÎNTRE COEFICIENȚII DE VIRIAL DE INTERACȚIE DETERMINAȚI PRIN METODA CROMATOGRAFIEI DE GAZE ȘI METODE STATICE (cm^3/mol)

Sistemul studiat component-gaz purtător	T, °C	B_{im} prin C.G.		B_{im} prin metode statice
		necorectat	corectat *	
n-Pentan-argon **	25	98±20		125±23
n-Pentan-metan ***	25	182±20	204±42	222±13
n-Pentan-etan ***	25	261±18	414±71	448±16
n-Hexan-argon **	25	124±20		149±65
n-Hexan-metan ***	25	271±33		261±60

* În rubrica „corectat" sînt trecuți coeficienții de virial calculați ținînd seama de solubilitatea gazului purtător în faza staționară.
** După Dantzlen, Knobler și Windsor [49].
*** După Pecsok și Windsor [48].

siuni mai ridicate relația trebuie completată cu termenii care țin seama de dependență, de puterile superioare ale presiunii. $(V_N)_i^0$ reprezintă valoarea extrapolată la $p = 0$ a volumului de reținere net, și este exprimat prin relația logaritmică:

$$\ln(V_N)_i^0 = \ln \frac{RTN_L}{p_i^0 \gamma_i^\infty} - \frac{(B_i - v_i^0)}{RT} p_i^0, \qquad (17)$$

unde:

B_i și v_i^0 reprezintă cel de-al doilea coeficient de virial al vaporilor, respectiv volumul molar în stare lichid al componentului pur. Coeficientul de variație al volumului de reținere net cu presiunea are următoarea expresie:

$$c_1 = \frac{(2B_{im} - v_i^\infty)}{RT} + \lambda \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial x_m} \right) \right], \qquad (18)$$

unde:

v_i^∞ reprezintă volumul parțial molar al componentului la diluție infinită în faza staționară;

λ și x_m — solubilitatea molară și respectiv fracția molară a gazului purtător în faza staționară. Pentru gazele purtătoare obișnuite la presiuni nu prea mari termenul al doilea din expresia lui c_1, care ține seama de efectul solubilității gazului purtător în faza staționară, poate fi neglijat într-o primă aproximație. Situația se modifică la utilizarea hidrocarburilor gazoase drept gaze purtătoare.

Evaluarea practică a coeficientului de virial B_{im} presupune mai întîi determinarea valorii coeficientului c_1 din panta dreptei obținute reprezentînd log $(V_N)_i$ în funcție de $\bar{p}$ (relația 16). Se menționează că la calcularea volumului de reținere net și a presiunii medii p din datele experimentale trebuie luată în considerare abaterea de la idealitate a fazei gaz. Astfel, presiunea medie din coloană se calculează cu relația [43]:

$$\bar{p} = p_e J_3^4 [1 - p_e(2a_1 + b_1)(J_4^5 - J_3^4)], \qquad (19)$$

iar în locul factorului James și Martin, folosit în calculul curent al lui V_N, se folosește un factor de corecție modificat [42]:

$$j_{real} = J_3^2 \{1 + p_e [a_1 (2J_3^4 - J_2^3 - 1) + b_1 (J_3^4 - J_2^3)]\} \qquad (20)$$

unde:

a_1, b_1 sînt coeficienții de variație cu presiunea a compresibilității și respectiv viscozității gazului purtător;

$$J_m^n = m(P^n - 1)/n(P^m - 1) \text{ cu } P = p_i/p_e,$$

p_i și p_e fiind presiunile la intrarea și respectiv ieșirea din coloană. Cunoscînd valoarea lui c_1, determinată experimental, valoarea lui B_{im} se evaluează cu ajutorul relației (18). În acest scop este necesară cunoașterea volumului parțial molar v_i^∞, aproximat de obicei prin v_i^0. În cazul în care gazul purtător prezintă o solubilitate importantă în faza staționară este necesară și evaluarea celui de al doilea termen din membrul drept al ecuației (18).

Metoda gaz cromatografică pentru determinarea coeficienților de virial de interacție prezintă avantajul simplității și rapidității față de metodele statice folosite în același scop. Numărul lucrărilor recente în acest domeniu dovedesc interesul suscitat de metodă. Totodată ele reflectă utilitatea cunoașterii coeficienților de virial de interacție atît în scopuri practice (ecuațiile de stare pentru amestecuri de gaze reale sînt necesare în calculele tehnologice), cît și în scopuri teoretice (determinarea potențialelor de interacție și verificarea regulilor combinaționale).

1.4. *Coeficienți de activitate. Entalpii libere, entalpii și entropii parțiale molare de exces*

Determinarea coeficienților de activitate reprezintă una dintre cele mai răspîndite aplicații neanalitice ale cromatografiei gaz-lichid. Ea se bazează pe legătura existentă între coeficientul de repartiție, respectiv mărimile de reținere și coeficientul de activitate al componentului aflat la diluție infinită în faza staționară (relația 1). Metoda de determinare ca și primele măsurători experimentale au fost realizate de Pierotti, Deal, Derr și Porter [52] în anul 1956. Ei au folosit relația simplă:

$$\gamma_i^\infty = \frac{R \cdot T \cdot N_L}{p_i^0 \cdot (V_N)_i} = \frac{R \cdot (273^\circ K)}{p_i^0 \cdot M_L \cdot (V_g)_i}, \qquad (21)$$

unde M_L este greutatea moleculară a fazei staționare. Metoda a fost perfecționată ulterior pentru a ține seama de abaterile de la idealitate ale fazei gaz [36, 37, 39—41]. În acest sens calculele se efectuează după ecuația (17), utilizînd valoarea extrapolată la $p = 0$ a volumului de reținere net și ținînd seama de termenul corectiv $(B_i - v_i^0) p_i^0/RT$:

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \frac{RTN_L}{p_i^0 \cdot (V_N)_i^0} - \frac{(B_i - v_i^0)}{RT} p_i^0, \qquad (22)$$

Se menționează că pentru a se obține valori corecte ale coeficientului de activitate la diluție infinită este necesară o corecție suplimentară a volumului de reținere, folosind în calcul valoarea extrapolată la

Tabela 6

COMPARAȚIE ÎNTRE COEFICIENȚII DE ACTIVITATE γ_i^∞ DETERMINAȚI PRIN METODA CROMATOGRAFIEI DE GAZE ȘI PRIN METODE STATICE

Sistemul componenți-fază staționară	T, °C	γ_i^∞	
		cromatografie de gaze	static
n-Pentan-dinonilftalat *	30	0,108	0,108
n-Octan-dinonilftalat *	30	0,142	0,143
Benzen-dinonilftalat *	30	0,56	0,56
Ciclohexcnă-dinonilftalat *	30	0,93	0,93
Metanol-hexadecan **	25	71	75
Acetonă-hexadecan **	25	6,3	6,1
Metil, etil cetonă-hexadecan **	25	3,8	3,6

** După Everett și Stoddart [37].
* După Kwantes și Rijnders [28].

cantitate de probă zero (Barker și Hilmi [53)]). Respectînd dezideratele amintite se găsește o foarte bună concordanță între valorile coeficienților de activitate determinate prin metoda cromatografică și cele evaluate prin metode statice (tabela 6).

Metoda gaz cromatografic a fost utilizată intens pentru determinarea coeficienților de activitate în solvenți nevolatili. Tehnica presaturării gazului purtător cu vapori în fază staționară a permis determinări similare în solvenți volatili [9, 28, 53]. Valorile coeficienților de activitate, cît și mărimile termodinamice calculate pe baza acestora au fost folosite, pentru verificarea diferitelor teorii asupra interacțiilor solut-solvent în soluțiile de neelectroliți. De asemenea, trebuie menționate eforturile depuse în ultimul timp în scopul extinderii metodei cromatografice pentru măsurarea coeficienților de activitate la concentrații finite de component [10, 54—56].

Calculul mărimilor termodinamice de exces se efectuează pe baza valorii coeficientului de activitate și a variației acestuia cu temperatura. Astfel, entalpia liberă parțial molară de exces se determină cu ajutorul relației:

$$\Delta G_i^E = RT \ln \gamma_i^\infty = 4{,}575\ T \log \gamma_i^\infty, \text{ (cal/mol)} \qquad (23)$$

Urmărind variația coeficientului de activitate cu temperatura se determină implicit variația cu temperatura a mărimii ΔG_i^E. Aceasta permite calcularea entalpiei ΔH_i^E și respectiv entropiei parțial molare de exces ΔS_i^E. În adevăr, din relația

$$\Delta G_i^E = \Delta H_i^E - T\Delta S_i^E, \qquad (24)$$

rezultă că:

$$\Delta S_i^E = -\frac{\partial \Delta G_i^E}{\partial T}, \text{ (cal/mol °K)} \qquad (25)$$

$$\Delta H_i^E = \Delta H_i^M = \frac{\partial\left(\frac{\Delta G_L^E}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = 4{,}575 \frac{\partial \log \gamma_i^\infty}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}. \qquad (26)$$

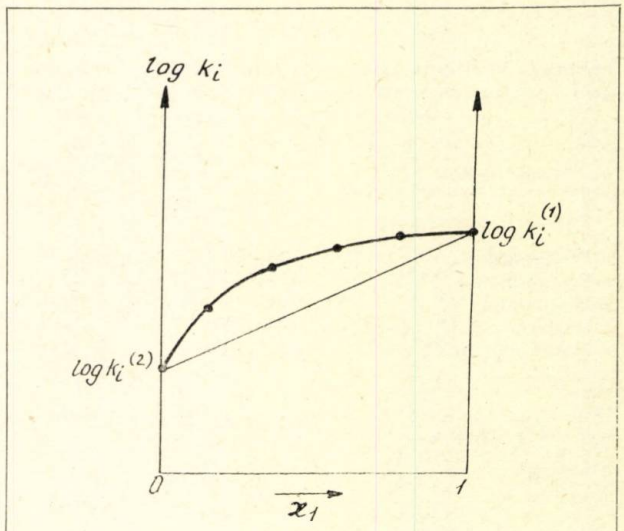


Fig. 2.

Reprezentînd ΔG_i^E în funcție de T și respectiv $4{,}575 \log \gamma_i^\infty$ în funcție de $1/T$, pantele dreptelor respective furnizează valorile entropiei și respectiv entalpiei parțial molare de exces. Mărimile astfel determinate corespund valorii funcțiilor termodinamice parțial molare de exces la $x_i \to 0$. Ori, este cunoscut, că pentru studiul termodinamic al soluțiilor de neelectroliți prezintă,un deosebit interes variația mărimilor parțial molare în funcție de compoziție. De aceea, eforturile pentru extinderea măsurărilor la diverse concentrații ale componentului sînt deosebit de importante căci suscită considerabil interesul pentru această metodă.

Waksmundzky și Suprynowicz [57] au propus o metodă interesantă pentru măsurarea entalpiei libere de exces la amestecare ΔG^E, pentru amestecuri binare de lichide nevolatile. Determinările se bazează pe măsurarea mărimilor de reținere a unui compus pe diferite coloane în care drept faze staționare se folosesc lichidele pure și amestecurile de diferite compoziții ale lichidelor care constituie componenții soluției a cărei entalpie liberă de exces la amestecare este necesar să se determine. Constanta termodinamică de repartiție a compusului i pe o coloană a cărei fază staționară este formată dintr-un amestec a lichidelor 1 și 2 cu fracțiile molare x_1 și respectiv $x_2 = (1 - x_1)$ poate fi scrisă în forma:

$$\log k_i = x_1 \log k_i^{(1)} + (1-x_1) \log k_i^{(2)} - \frac{\Delta G^E}{2{,}303\ RT} \qquad (27)$$

unde $k_i^{(1)}$ și $k_i^{(2)}$ reprezintă constantele termodinamice ale componentului i pe coloanele avînd drept faze staționare lichidul 1 și respectiv lichidul 2 (determinate în aceleași condiții de presiune și temperatură), iar $\Delta G^E = x_1 \Delta G_1^E + x_2 \Delta G_2^E$. Relația (27) poate fi pusă sub forma:

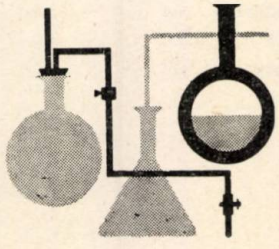
$$\log k_i = \log k_i^{(2)} + x_1 (\log k_i^{(1)} - \log k_i^{(2)}) - \frac{\Delta G^E}{4{,}575\ T} \qquad (28)$$

Pentru soluții perfecte, la care $\Delta G^E = 0$, relația (28) arată că reprezentînd $\log k_i$ în funcție de x_1 trebuie

să se obțină o dreaptă cu ordonatele log $k_i^{(2)}$ și log $k_i^{(1)}$ în punctele $x_1 = 0$ și respectiv $x_1 = 1$. În cazul soluțiilor neideale se obține o curbă cu aspect de parabolă. Distanța de la curbă la dreapta amintită pentru fiecare compoziție, corespunde mărimii — $\Delta G^E/4{,}575\,T$ la compoziția respectivă, (ΔG^E fiind exprimată în cal/mol) (fig. 2). În scopul eliminării influenței compusului i se repetă determinările cu diverși compuși cu structură chimică diferită și se face media valorilor astfel găsite.

Bibliografie

1. Cremer, E. În: Z. Anal. Chem. **170**, 1959, p. 219.
2. Khan, M. A. Lab. Practice **10**, 1961, p. 547, 709; Ibid **11**, 1962, p. 120, 195.
3. Döring, C. E. În: „Handbuch der Gas Chromatographie", Akademische Verlaggesellschaft Geest & Portig K. G., Leipzig 1966, p. 737-775.
4. Giddings, J. C. și Malik, K. L. În: Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 4, 1967, p. 18.
5. Kobayashi, R., Chappelear, P. S. și Deans, H. A. În: Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 10, 1967, p. 63.
6. *** ASTM Comitee on Gas Chromatography În: J. Gas Chromatography **6**, 1968, p. 1.
7. Martin, A. J. P. Simpozion de Cromatografie de gaze a Societății de Chimie Analitică, Sventson-Scoția, mai 1559; publ. în Analyst **81**, 1956, p. 52.
8. Porter, P. E., Deal, C. H. și Stross, F. H. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2 999.
9. Hofstee, T., Kwantes, A. și Rijnders, G.W.A. În: Chem. Weekblad, **57**, 1961, p. 51, B 335.
10. Henly, R. S., Ros, A. și Sweeny, R. F. În: Anal. Chem., **36**, 1964, p. 744.
11. Stalkup, F. I. și Deans, H. A. În: A. I. Ch. E. J. **9**, 1963, p. 106.
12. Stalkup, F. I. și Kobayashi, R. În: A.I.Ch.E.J. **9**, 1963, p. 121; J. Chem. Eng. Data, **8**,, 1963, p. 564.
13. Koonce, K. T. și Kobayashi, R. În: J. Chem. Eng. Data, **9**, 1964, p. 494.
14. Koonce, K.T., Deans, H. A. și Kobayashi, R. În: A.I.Ch.E.J. **11**, 1965, p. 259.
15. Helfferich, F. și Peterson, D. L. În: Science, **142**, (3593), 1963, p. 661.
16. Peterson, D. L. și Helfferich, F. În: J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 1 283; A.I.Ch.E.J. **12**, 1966, p. 903.
17. Littlewood, A. B., Phillips C.S.G. și Price, D. T. În: J. Chem. Soc., 1955, p. 1 480.
18. Anderson, I. R. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5 692.
19. Anderson, I. R. și Napier, K. H. În: Australian J. Chem. **10**, 1957, p. 250.
20. Kelker, H. În: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 1963, p. 698; Z. Anal. Chem., **198**, 1963, p. 254.
21. Tivin, F. Ph. D. thesis, Univ. of. Illinois, Urbana, 1954, Dissertation Abstr. **25**, nr. 2, 1964, p. 794.
22. Herington, E. F. G. În: „Vapour Phase Chromatography" ed D. H. Desty, Butterworths, London 1957, p. 5—14.
23. Rock, H. În: Chem. Ing. Tech. **28**, 1956, p. 489.
24. Warren, G. W., Warren, R. R. și Yarborough, V. A. În: Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, p. 1 475.
25. Porter, R. S. și Johnson, J. F. În: Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 691.
26. Döring, C. E. În: Z. Chem. **1**, 1961, p. 347.
27. Matyska, B. și Duskova, L. În: Collection Czech. Chem. Commun. **28**, 1963, p. 3 019.
28. Kwantes, A. și Rijnders, GWA În: „Gas Chromatography 1958", ed. DH Desty, Butterworths, London 1958, p. 125.
29. Hardy, C. I. În: J. Chromatog., **2**, 1959, p. 490.
30. Martin, R. L. În: Anal. Chem. **33**, 1961, p. 347; Ibid **35**, 1963, p. 116.
31. Pecsok, R. L., Yllana, A. și Abdul Karim A. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 452.
32. Martire, D. E., Pecsok, R. L. și Purnell, J. H. În: Nature **203**, 1964, p. 1 279; Trans. Faraday Soc. **61**, 1965, p. 2 496.
33. Martire, D. E. În: Anal. Chem. **38**, 1966, p. 244.
34. Cremer, E. În: Ber. Bunsenges, Physik. Chem. **69**, 1965, p. 802.
35. Martire, D. E. și Pollara, L. Z. În: Advances in Chromatography **I**, New-York, 1965, p. 335—360.
36. Adlard, E. R., Khan, M. A. și Whitham, B.T. În: „Gas Chromatogr. 1960", ed. RPW Scott, Butterworth, London 1960, p. 251.
37. Evertt, D. H. și Stoddart, C. T. În: Trans. Faraday Soc. **57**, 1961, p. 746.
38. Goldup, A., Luckhurst, G. R. și Swanton, W. T. În: Nature **193**, 1962, p. 333.
39. Desty, D. H., Goldup, A., Luckhurst, G. R. și Swanton, W. T. În: „Gas Chromatography, 1962", ed. M. van Swaay, Butterworth, London 1962, p. 67.
40. Everett, D. H. În: Trans. Faraday Soc. **61**, 1965, p. 1 637.
41. Cruickshank, A. J. B., Windsor, M. L. și Young, C. L. În: Proc. Roy. Soc. În: A 1966, p. 295, 259; Trans. Faraday Soc. (în curs de apariție).
42. Schettler, P. D., Eikelberg, M. și Goddings, J. C. În: Anal. Chem. **39**, 1967, p. 146.
43. Trestianu, S. În: Rev. Roumaine Chim. **13**, nr. 10, 1968, p. 1307.
44. Sie, S. T., van Beersum, W. și Rijnders, G. W. A. — Sep. Sci **1**, 1966, p. 459.
45. Cruickshank, A. J. B., Windsor, M. L. și Young, C. L. În: Proc. Roy. Soc. A 1966, p. 295, 271; Trans. Faraday Soc. **64**, 1968, p. 337.
46. Gainey, B. W. și Young, C. I. În: Trans. Faraday Soc. **64**, 1968, p. 349.
47. Young, C. L. În: Trans. Faraday Soc. **64**, 1968, p. 1 537.
48. Pecsok, R. L. și Windsor, M. L. În: Anal. Chem. **40**, 1968, p. 1 238.
49. Dantzler, E. M., Knobler, C. M. și Windsor, M. L. În: J. Chromatog. **32**, 1968, p. 433.
50. Everett, D. H., Gainey, B. W. și Young, C. L. În: Trans. Faraday Soc. (în curs de apariție).
51. Trestianu, S. Stud. Cerc. Chim. — în curs de apariție.
52. Pierotti, G. J., Deal, C. H., Derr, E. L. și Porter, P. E. În: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 2 989.
53. Barker, P. E. și Hilmi, A. K. În: J. Gas Chromatog. **5**,1967, p. 119.
54. Luckhurst, G. R. În: J. Chromatog. **16**, 1964, p. 543.
55. Chueh, F. C. și Ziegler, W. T. În: Al. Ch.E.J. **11**, 1965, p. 508.
56. Conder, J. R. și Purnell, J. H. În: Trans. Faraday Soc. **64**, 1968, p. 1 505.
57. Waksmundski, A. și Suprynowicz, Z. În: J. Chromatog. **18**, 1965, p. 232.



M. Balşeanu

CONTACTAREA FAZELOR GAZ-LICHID PRIN TURBIONARE [3]

Contactarea între fazele gaz şi lichid atît în ceea ce priveşte transferul de masă, cît şi transferul caloric are o importanţă deosebită în tehnologia chimică, ţinînd seama de multitudinea şi diversitatea proceselor fizico-chimice care se petrec între aceste faze, cu aplicaţii directe în industrie.

Printre numeroasele procedee de contactare folosite, contactarea prin turbionare se impune datorită unor avantaje esenţiale pe care le prezintă: contactul direct între cele două faze atît în equicurent, cît şi în contracurent, energia mare de contactare, fapt care reduce mult timpul de realizare a transferului propus, deci mărirea randamentului instalaţiei şi implicit mărirea productivităţii, continuitatea procesului tehnologic, omogeneitatea ridicată a amestecării fazelor şi volumul redus al aparaturii.

Contactarea fazelor gaz-lichid prin turbionare are ca principiu antrenarea lichidului sau a unui amestec de lichide într-un turbion gazos (politurbion gazos), într-un dispozitiv cilindric.

Procesul de turbionare a fazei lichide în vîrtejul gazos creat ia naştere prin introducerea fazei lichide în regimul politurbionar al gazului în care lichidul este dispersat, asigurîndu-se astfel un contact intim de transfer de masă sau caloric, cît şi o amestecare omogenă şi foarte rapidă [3].

Timpul necesar realizării procesului tehnologic este asigurat prin mişcarea amestecului în spirală, prin reglarea mişcării turbionare în instalaţie, respectiv a vitezei gazului în diferite zone ale instalaţiei, cu ajutorul ventilelor şi al unghiurilor de injecţie faţă de planul orizontal, adică prin reglarea pasului mişcării turbionare.

După realizarea turbionării conform procesului tehnologic, lichidul este eliminat prin partea inferioară a turbionizorului, iar gazul evacuat prin partea superioară poate fi eventual recirculat în flux (fig. 1).

Procedeul prin turbionare este un procedeu continuu atît în equicurent prin injecţia comună a lichidului şi gazului, cît şi în contracurent prin direcţia opusă de mişcare a celor două faze în interiorul turbionizorului, lichidul circulînd în jos, iar gazul de jos în sus, efectuîndu-se un proces de înşurubare în sensuri inverse.

Pentru procesele de difuziune, transferul de substanţă între un lichid care curge printr-un cilindru şi gazul care trece prin acelaşi cilindru este dat de criteriul lui Sherwood [1]:

$Sh = CRe^{\cdot m}Sc^{n}$, respectiv:

$$Sh = \frac{kd}{D},$$

în care:

Sh reprezintă criteriul lui Sherwood;

C,m,n — constante experimentale;

Re — criteriul lui Reynolds: $Re = \frac{wd}{\nu}$;

w — viteza gazului (m/s);

d — diametrul cilindrului (m);

ν — viscozitatea cinematică (m^2/s);

Sc — criteriul lui Schmidt: $Sc = \frac{\eta}{\rho D}$.

η — viscozitatea dinamică (kgf. s/m^2);

k — coeficient de transfer de masă (kmol/m^2.s.at);

D — coeficient de difuziune (m^2/s);

ρ — densitatea gazului (kg/m^3).

Egalînd cele două relaţii, se scoate valoarea coeficientului de transfer de masă k:

$$k = \frac{CD}{d} \cdot Re^{m} \cdot Sc^{n} = \tau w^{m} \qquad (1)$$

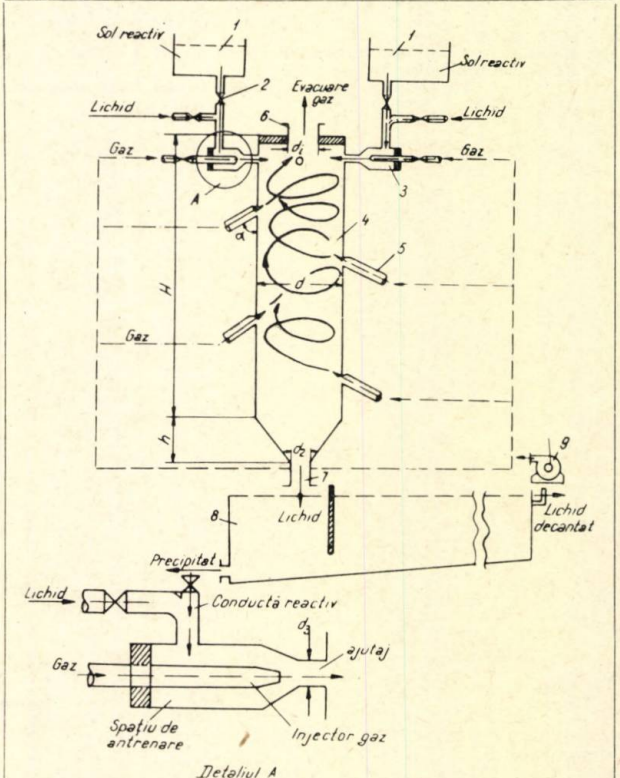


Fig. 1. Schema principială a instalaţiei:
1 — vas tampon; *2* — ventile; *3* — injector orizontal; *4* — turbionizor; *5* — injectoare verticale; *6* — ştuţ evacuare gaz; *7* — ştuţ evacuare lichid; *8* — decantor; *9* — suflantă.

τ este o constantă care înglobează toate constantele. Înlocuind această valoare (1) în relația cunoscută: $n = kS(C_{1g} - C_{1l})$, se obține:

$$n = \tau w^{\cdot m} S (C_{1g} - C_{1l}), \qquad (2)$$

în care:

n este numărul de moli difuzați pe secundă (kmol/s);

S — suprafața de contact între gaz și lichid (m^2);

C_{1g} — concentrația componentului 1 în gaz ($kmol/m^3$);

C_{11} — concentrația componentului 1 în lichid ($Kmol/m^3$).

Considerînd politurbionul în totalitate ca un turbion unitar, respectiv ca o masă cilindrică de secțiune circulară, care se rotește în jurul axei, viteza tangențială variază teoretic de la valoarea $V_c = 0$ în centru la valoarea maximă V_{max} corespunzătoare razei r_0.

Valoarea vitezei este dată de relația: $V_{max} = r_0 \bar{\omega} = \dfrac{\Gamma}{2\pi r_0}$,

în care:

Γ este circulația în interiorul cilindrului (m^2/s) și

ω — viteza unghiulară (1/s).

În figura 2 este reprezentată variația vectorului turbion $\bar{\Omega}$ și a vitezei $\bar{V}$ în raport cu raza r, în secțiunea transversală a nucleului turbionar.

Pe întreaga secțiune a nucleului turbionar, turbionul $\bar{\Omega}$ teoretic se consideră constant. Reprezentarea dată este însă un fenomen mediu, deoarece în realitate raza r_0 a nucleului turbionar nu este definită precis, iar distribuția atît a turbionului $\bar{\Omega}$, cît și a vitezelor tangențiale $\bar{V}$ sînt reprezentate prin linii curbe, apropiate de drepte.

Pentru calculul distribuției vitezelor tangențiale în interiorul nucleului turbionar, relația vitezei este:

$$V = r\omega = \frac{r\Gamma}{2\pi r_0^2}, \qquad (3)$$

în care:

V este viteza tangențială la distanța r de axul cilindrului (m/s): $V < V_{max}$;

r_0 — raza echivalentă vitezei maxime V_{max} (m): $r < r_0$.

Notînd cu $\sphericalangle \theta$ unghiul de înclinare al jetului tangențial, $\bar{w}$ reprezintă viteza tangențială în direcția de mișcare.

În acest caz:

$$w = \frac{V}{\cos\theta} = \frac{r\Gamma}{2\pi r_0^2} \cdot \frac{1}{\cos\theta}. \qquad (4)$$

În cazul în care injecția fluidelor se face în plan orizontal: $\sphericalangle \theta = 0$, $\cos\theta = 1$ și $w = V$.

Înlocuind relația vitezei w, (4), în relația transferului de masă (2), se obține:

$$n = \tau \left[\frac{r\Gamma}{2\pi r_0^2} \cdot \frac{1}{\cos\theta} \right]^m \cdot S \cdot (C_{1g} - C_{1l}). \qquad (5)$$

Deoarece viteza tangențială $\bar{w}$, în mișcarea turbionară este o mărime variabilă cu raza, se recomandă folosirea în relațiile de calcul a vectorului

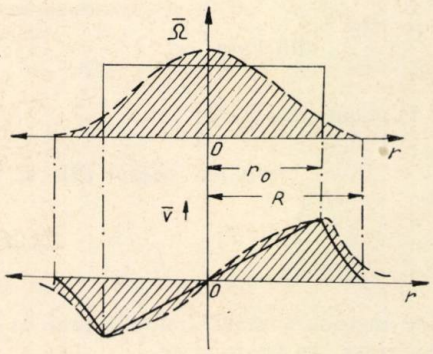


Fig. 2

turbion $\bar{\Omega}$, care este constant în secțiunea transversală a cilindrului.

Valoarea mărimii $\bar{\Omega}$ [2] este:

$$\bar{\Omega} = \text{rot. } \bar{V} = \nabla_\Lambda V = 2\omega. \qquad (6)$$

Din această relație:

$$\omega = \frac{\Omega}{2}, \quad \text{iar:} \quad V = r\omega = \frac{r\Omega}{2}.$$

În acest caz, viteza $\bar{w}$ devine:

$$\bar{w} = \frac{r\bar{\Omega}}{2\cos\theta}. \qquad (7)$$

Înlocuind relația vitezei (7) în ecuația (2), se obține:

$$n = \tau \left(\frac{r}{2\cos\theta} \right)^m \cdot \Omega^m \cdot S \cdot (C_{1g} - C_{1l}). \qquad (8)$$

Această relație reprezintă ecuația de distribuție a transferului de masă prin difuziune, cuprinzînd vectorul vîrtej (turbion) specific turbionării.

Pentru determinarea criteriilor de similitudine care să caracterizeze transferul de masă în regim turbionar, sistemul de ecuații diferențiale (Navier — Stokes) în coordonate cilindrice pentru stratul limită care se rotește se poate scrie:

$$\frac{w_\varphi^2}{r} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} \qquad (I)$$

$$w_r \cdot \frac{\partial w_\varphi}{\partial r} + w_x \frac{\partial w_\varphi}{\partial x} + \frac{w_r w_\varphi}{r} = \nu \frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial r^2} + \frac{\nu}{r} \cdot \frac{\partial w_\varphi}{\partial r} - \frac{\nu}{r^2} w_\varphi \qquad (II)$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r}(w_r \cdot r) = 0. \qquad (III)$$

Se consideră în general că:

$$w_r \leqslant w_x \leqslant w_\varphi \quad \text{și:} \quad \frac{\partial}{\partial x} \leqslant \frac{\partial}{\partial r}.$$

În aceste ecuații:

W_φ este viteza tangențială;

W_x — viteza axială;

W_r — viteza radială.

În ecuația (I) a sistemului, înlocuind: $\dfrac{w_\varphi}{r} = \dfrac{\Omega}{2}$,

aceasta devine:

$$w_\varphi \frac{\Omega}{2} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial r}, \text{ din care: } w_\varphi = \frac{2}{\rho\Omega} \cdot \frac{\partial p}{\partial r}. \quad (9)$$

Înlocuind în ecuația lui Fick:

$$w_\varphi \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}$$ valoarea vitezei (9), se obține:

$$\frac{2}{\rho\Omega} \cdot \frac{\partial p}{\partial r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}.$$

Aplicînd metoda curentă a similitudinii la ecuația arătată anterior, se poate scrie:

$$\frac{2}{\Omega\rho} \cdot \frac{p}{r} \cdot \frac{c}{r} = D \frac{c}{r^2}. \quad (10)$$

Făcînd reducerile corespunzătoare și împărțind membrul al doilea al ecuației (10) la membrul întîi, se obține:

$$\frac{\Omega\rho D}{p} = \text{idem}. \quad (11)$$

Acest criteriu cuprinde dependența difuziunii moleculare a mișcării turbionare de presiune, intervenind și densitatea fluidului în mișcare ρ.

Deoarece w_r este proporțională cu w_φ, respectiv: $w_r = k w_\varphi$, în care k este o constantă de proporționalitate, ecuația (II) din sistemul de ecuații diferențiale se scrie:

$$k w_\varphi \frac{\partial w_\varphi}{\partial_r} = \nu \frac{\partial^2 w_\varphi}{\partial_{r^2}}.$$

Aplicînd metoda similitudinii asupra acestei ecuații, se scrie sub forma:

$$k w_\varphi \frac{w_\varphi}{r} = \nu \frac{w_\varphi}{r^2}. \quad (12)$$

Făcînd reducerile corespunzătoare, se înlocuiește valoarea vitezei w_φ cu $\frac{\Omega r}{2}$, ca în cazul precedent, și se împarte membrul al doilea al ecuației (12) cu membrul întîi, obținîndu-se:

$$\frac{\Omega r^2}{\nu} = \text{idem sau: } \frac{\Omega d^2}{\nu} = Re_\Omega. \quad (13)$$

Criteriul (13) obținut reprezintă în fapt criteriul Reynolds aplicat mișcării turbionare.

În mod identic, aplicînd metoda similitudinii la ecuația (III), se obține:

$$\frac{w_x}{x} = \frac{1}{r} \cdot \frac{w_r r}{r} \text{ sau: } \frac{w_x}{w_r} = \frac{x}{r} = \text{idem}. \quad (14)$$

Simplexul obținut (14) reprezintă raportul dintre înălțimea cilindrului (X) și raza acestuia (r).

Pentru calculul de similitudine se ia în considerare ecuația de distribuție a transferului de masă prin turbionare (8), la care valoarea 2 cos θ este constantă, deoarece pentru mișcarea în plan orizontal $\sphericalangle\ \theta = 0$.

De asemenea, constanta empirică m, avînd o valoare arbitrară, în calculele de similitudine se ia $m = 1$, deoarece ecuația (8) în această condiție rămîne perfect omogenă dimensional.

Ecuația (8) se poate deci scrie:

$$N = \tau r \cdot \Omega\ \Delta c. \quad (15)$$

Egalînd această relație cu ecuația lui Fick pentru procese de difuziune: $N = -D \frac{dc}{dr}$ și, aplicînd metoda similitudinii, se obține:

$$\tau r\ \Omega c = D \frac{c}{r}. \quad (16)$$

Împărțind membrul 1 al ecuației (16) la membrul 2, se obține:

$$\frac{\Omega r^2}{D} = \text{idem sau: } \frac{\Omega d^2}{D} = \text{idem}. \quad (17)$$

Criteriul obținut (17) reprezintă o măsură a raportului dintre transferul de moment prin turbionare și transferul de masă prin difuziune moleculară.

În mod identic se egalează ecuația (15) cu relația obișnuită de transfer de masă: $N = k\ \Delta c$, astfel:

$$\tau r \Omega \Delta c = k \Delta c. \quad (18)$$

Împărțind membrul 1 al ecuației (18) la membrul 2, se obține:

$$\frac{\Omega r}{k} = \text{idem sau: } \frac{\Omega d}{k} = \text{idem}. \quad (19)$$

Criteriul (19) reprezintă o măsură a raportului dintre transferul de moment prin turbionare și transferul total de masă.

Semnificativ este însă raportul dintre pătratul criteriului (19) și criteriul (17), care este reprezentativ transferului de masă atît prin difuziune moleculară, cît și turbulență, pentru turbionare:

$$\frac{\left(\frac{\Omega r}{k}\right)^2}{\frac{\Omega r^2}{D}} = \frac{\Omega D}{k} = \text{idem}.$$

Fiind semnificativ transferului de masă prin turbionare, se va nota pentru simplificare criteriul B:

$$\frac{\Omega D}{k^2} = B. \quad (20)$$

De asemenea, pentru transferul de masă prin turbionare este important și simplexul:

$$\frac{V_g}{V_l} = \frac{Q_g}{Q_l} = \text{idem}. \quad (21)$$

în care:

Vg și Qg sînt volumul și, respectiv, debitul de gaz.
V_l și Q_l sînt volumul și, respectiv, debitul de lichid.

Ecuația generală a transferului de masă prin turbionare se determină folosind analiza dimensională, fiind de forma:

$$f\left(\Omega, p, D, \rho, k, d, \nu, \frac{H}{d}, \frac{V_g}{V_l}\right) = \text{const}.$$

Se grupează mărimile astfel:

$$\pi_1 = f(\Omega, p, D, \rho)$$
$$\pi_2 = f(\Omega, p, D, k)$$
$$\pi_3 = f(\Omega, p, d, \nu).$$

Mărimile folosite au dimensiunile:

$$\Omega = T^{-1} \qquad k = LT^{-1}$$
$$p = ML^{-1}T^{-2} \qquad d = L$$
$$D = L^2T^{-1} \qquad \nu = L^2T^{-1}$$
$$\rho = ML^{-3}$$

Ecuația generală devine:

$$\pi_1 \cdot \pi_2 \cdot \pi_3 \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^M \cdot \left(\frac{V_g}{V_l}\right)^N = \text{const.} \qquad (22)$$

Pentru determinarea ecuației (22) se aplică regula π. Astfel:

$\pi_1 = \Omega^a \cdot p^b \cdot D^c \cdot \rho^e$, din care se obține: $\pi_1 = \left(\frac{\Omega \rho D}{p}\right)^e$.

Acest criteriu (π_1) a fost găsit anterior prin calculul de similitudine (11).

$\pi_2 = \Omega^\alpha \cdot p^\beta \cdot D^\gamma \cdot k^\delta$, din care se obține: $\pi_2 = \left(\frac{\Omega D}{k^2}\right)^\gamma =$

$= B^\gamma$. De asemenea, criteriul (π_2) a fost găsit anterior prin calculul de similitudine (20):

$\pi_3 = \Omega^x \cdot p^y \cdot d^z \cdot \nu^w$, din care se obține: $\pi_3 = \left(\frac{\Omega d^2}{\nu}\right)^x =$

$= Re_\Omega^x$.

Și criteriul (π_3) a fost găsit anterior prin calculul de similitudine (13).

Înlocuind în ecuația (22) valorile π_1, π_2 și π_3, aceasta devine:

$$\left(\frac{\Omega \rho D}{p}\right)^e \cdot \left(\frac{\Omega D}{k^2}\right)^\gamma \cdot \left(\frac{\Omega d^2}{\nu}\right)^x \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^M \cdot \left(\frac{V_g}{V_l}\right)^N = \text{const.},$$

care se poate scrie sub forma:

$$B = \tau \cdot Re_\Omega^x \cdot \left(\frac{\Omega \rho D}{p}\right)^e \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^M \cdot \left(\frac{V_g}{V_l}\right)^N, \qquad (23)$$

în care: τ, x, e, M și N sînt constante experimentale.

Ecuația (23) găsită reprezintă ecuația generală a transferului de masă prin turbionare.

Experimentări

S-au efectuat numeroase experimentări folosind procedeul turbionării atît pentru partea tehnologică a procesului în sine, cît și aplicativ, ca o exemplificare la epurarea apelor industriale, comparativ cu procedeele actuale de epurare fără turbionare.

În procesul de epurare s-au utilizat ape reziduale cu compoziții chimice inițiale diferite, urmărindu-se în final îndepărtarea H_2S din aceste ape, cît și scăderea conținutului de materii organice conținute, respectiv scăderea CBO5 (consum biochimic de oxigen la 5 zile). De asemenea, reducerea conținutului sărurilor de crom din aceste ape.

Drept fază gazoasă a fost utilizat aerul, care prin oxigenul conținut ia parte directă prin absorbție la reacțiile chimice de precipitare. Ca fază lichidă în acest caz a fost însăși apa reziduală, în care a fost introdusă o soluție de $FeSO_4$ sau $Al_2.(SO_4)_3$ de anumite concentrații specificate în tabelele prezentate.

Caracteristicile turbionizorului folosit au fost ⌀ 80 mm și înălțimea 1 000 mm.

Tabela 1

Analiza chimică inițială a apelor neepurate		Analiza chimică a apelor epurate prin turbionare	Analiza chimică a apelor epurate fără turbionare
		soluție de reactiv coagulant în ambele cazuri $Al_2(SO_4)_3$	
*p*H	7	6,5	7
H_2S (mg/l)	97	lipsă	37,5
CBO5 (mg/l	1770	100	470
Crom (mg/l)	54,4	lipsă	1,5

Tabela 2

Analiza chimică inițială a apelor neepurate		Analiza chimică a apelor epurate prin turbionare	Analiza chimică a apelor epurate fără turbionare
		Soluție de reactiv coagulant în ambele cazuri $Al_2(SO_4)_3$	
*p*H	9,5	8	8
H_2S (mg/l)	90,4	lipsă	44,3
CB05 (mg/l)	1 650	250	490
Tanin (mg/l)	4 854	lipsă	lipsă

Tabela 3

Analiza chimică inițială a apelor neepurate		Analiza chimică a apelor epurate prin turbionare	Analiza chimică a apelor epurate fără turbionare
		soluție de reactiv coagulant în ambele cazuri $FeSO_4$	
*p*H	10	7	7
Oxidabilitate $KMnO_4$ (mg/l)	454	90	212
CBO5 (mg/l)	41,5	lipsă	4,7
Crom (mg/l)	0,34	lipsă	lipsă

Rezultatele experimentărilor sînt date în tabelele 1, 2 și 3, în care sînt prezentate: analizele chimice ale apelor folosite înainte de epurare, după epurare folosind procedeul de contactare prin turbionare, precum și rezultatele epurării fără folosirea turbionării.

De asemenea, în diagramele figurilor 3, și 4 sînt prezentate grafic rezultatele obținute privind scăderea conținutului de H_2S și a CBO5 în urma epurării apelor reziduale prezentate în tabelele 1 și 2.

Din rezultatele comparative prezentate se poate constata evident superioritatea procedeului de contactare prin turbionare, care a asigurat un înalt grad de epurare. Timpul de contactare prin turbionare a fost cuprins între 5 și 20 s.

După cum se poate vedea din diagramele prezentate, cantitățile de soluții coagulante folosite prin procedeul turbionării sînt mult mai reduse.

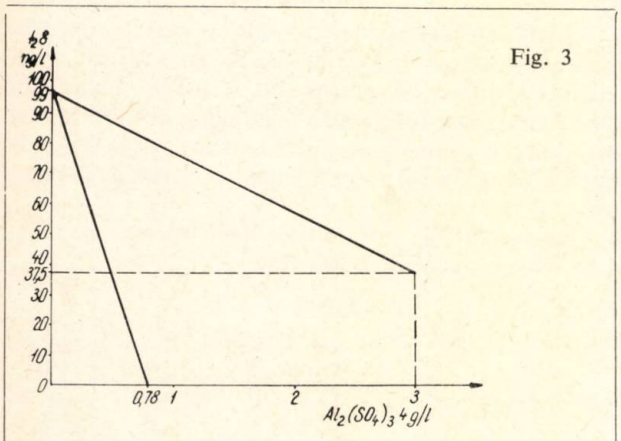


Fig. 3

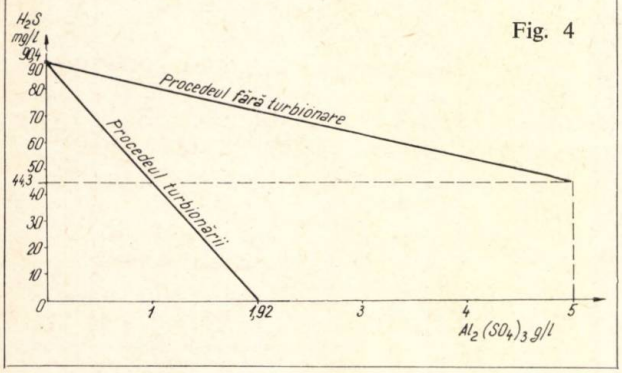


Fig. 4

Corelînd elementele teoretice determinate cu datele experimentale obținute pentru cazul exemplificat al epurării, se constată din relațiile (5) și (8) că: cantitatea de gaz absorbit (oxigen) în lichid (apă), n, crește proporțional cu viteza de mișcare a fluidului, respectiv a fazelor în contact, precum și cu suprafața de contact dintre aceste faze S.

De asemenea, din relația generală determinată (23) se constată că coeficientul total de transfer de masă k care caracterizează procesul de difuziune este proporțional cu viteza unghiulară de rotație a fluidelor.

Experimentările efectuate confirmă datele teoretice expuse, constatîndu-se că la viteze unghiulare mari la care s-a lucrat (W_{tang} = 10—30 m/s), cantitatea de oxigen din aer absorbit în apă, exprimată prin gradul de epurare atins conform tabelelor 1, 2 și 3, este mai mare în raport cu absorbția la viteze de contactare reduse.

Totodată, gradul de absorbție atins experimental este strîns corelat cu suprafața de contactare S dintre faze, deoarece la viteze unghiulare mari gradul de turbulență în turbion crește proporțional, fapt care mărește în aceeași măsură gradul de dispersiune.

Drept ilustrare, comparînd absorbția prin turbionare față de absorbția la viteze mici de contactare prin metodele cunoscute, se constată:

— Din tabela 1: reducerea CBO5 cu 95% față de 73% și a H_2S cu 100% prin turbionare față de 60%.

— Din tabela 2: reducerea CBO5 cu 85% față de 70% și a H_2S cu 100% față de 50%.

— Din tabela 3: reducerea CBO5 cu 100% față de 88% și a materiilor organice cu 80% față de 53%.

Legătura corelativă între partea teoretică determinată, respectiv ecuația generală (23) și partea experimentală, în afara celor expuse, poate fi concretizată în principal și prin următoarele considerente:

Valoarea mare a raportului $\frac{V_g}{V_l}$ este datorat nu numai din punctul de vedere al procesului de absorbție fizico-chimic în sine, cît în special procesului aerodinamic de turbionare, faza gazoasă reprezentînd agentul motric al fenomenului turbionar.

În acest caz, interdependența dintre criteriul B care caracterizează gradul de transfer de masă în sistem turbionar și raportul $\frac{V_g}{V_l}$ este evidentă din punct de vedere calitativ după cum reiese din relația teoretică (23), fapt care a fost folosit și confirmat în partea experimentală, în care raportul $\frac{V_g}{V_l}$ optim utilizat a fost 50/1.

În ceea ce privește proporționalitatea dintre raportul $\frac{H}{d}$ și valoarea B din ecuația (23), experimental s-a constatat că aceasta are o mare importanță asupra timpului de contactare. Acest raport folosit în experimentările efectuate a fost de 100/8.

Dependența $B = f(Re_\Omega)$ din relația determinată (23) a fost folosită în cadrul experimentărilor la valori ridicate ale vitezelor tangențiale din instalația pilot, care au fost de 10—30 m/s, realizîndu-se un turbion omogen în coloană cu un grad de dispersiune optim.

Din cele expuse rezultă că relația generală (23) a fost verificată experimental în limite înguste și în condiții particulare.

Sînt în curs de efectuare unele experimentări cu scopul de a delimita mai exact valoarea ecuației 23 și a coeficienților. Datele mai complete se vor continua ulterior.

Concluzii

Contactarea fazelor gaz-lichid prin turbionare prezintă avantaje superioare altor procedee întrebuințate în tehnologia chimică în care se urmărește un transfer de masă sau caloric între cele două faze, atît datorită suprafeței mari de contact realizat datorită gradului înalt de dispersiune și amestecare realizat în turbion, cît și datorită energiei cinetice mari de contactare pe care le posedă particulele în mișcarea de rotație.

Procedeul poate fi aplicat cu randament ridicat și productivitate superioară, fiind continuu, în toate procesele fizico-chimice, în care sînt necesare absorbții, dizolvări de gaze în lichide sau reacții chimice între acestea, ducînd la instalații cu un volum redus și posibilități de reglare și automatizare.

Trebuie, de asemenea, menționat că prin turbionare transferul se realizează atît în equicurent prin injectarea comună a celor două faze, în contracurent prin sensurile inverse de circulație ale fazelor în cilindrul turbionizor, cît și radial (după a treia dimensiune spațială), datorită gradientului de viteze în planul transversal, specific mișcărilor turbionare.

Bibliografie

1. Brătu, E. Operații și utilaje în industria chimică, II, București, Editura tehnică, 1960.
2. Carafoli, E. Mecanica fluidelor, I și II, București, Editura Acad. R.P.R., 1955.
3. Balșeanu, M. și Albița, Gh. Brevet de invenție O.S.I. nr. 50 484/1965: „Procedeu și instalație de omogenizare, amestecare și contact gaz — lichid prin turbionare" (M.I.U.).

C. Mătasă

UNELE CONSIDERAȚII PRIVIND REDUCEREA IMPURITĂȚILOR DIN HIDROXILAMINĂ ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII CALITĂȚII CAPROLACTAMEI

Pentru obținerea ciclohexanonoximei, intermediar clasic în fabricarea ε-caprolactamei, sînt cunoscute relativ multe căi de sinteză, dintre care, cea mai mult răspîndită pornește de la ciclohexanonă și soluții de sulfat de hidroxilamină. Gradul de puritate cerut pentru ciclohexanonoximă este foarte avansat, făcînd abstracție de impuritățile care pot însoți ciclohexanona, (a căror natură variază în funcție de diferitele procedee de sinteză a acesteia), în cele ce urmează se va trata numai despre influența impurificatoare exercitată asupra caprolactamei de unele din substanțele care întovărășesc sulfatul de hidroxilamină.

Deși se cunosc mai multe căi de obținere a soluțiilor de sulfat de hidroxilamină, totuși, pînă în prezent se aplică numai una singură, și anume sinteza Raschig.

Conform acestei sinteze, nitriții (de sodiu sau amoniu) sau sesquioxidul de azot sînt supuși unei reduceri efectuată cu ajutorul bioxidului de sulf și a bisulfiților (de sodiu sau amoniu), după reacțiile globale:

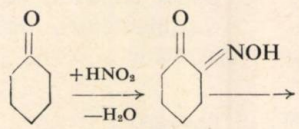
$$NH_4NO_2 + HNH_4SO_3 + SO_2 = HON(SO_3NH_4)_2 \quad (1)$$

$$N_2O_3 + 4\,NH_4HSO_3 = 2\,HON(SO_3NH_4)_2 + H_2O \quad (2)$$

Disulfonatul de hidroxilamină astfel obținut trebuie hidrolizat într-o altă fază la sulfat de hidroxilamină:

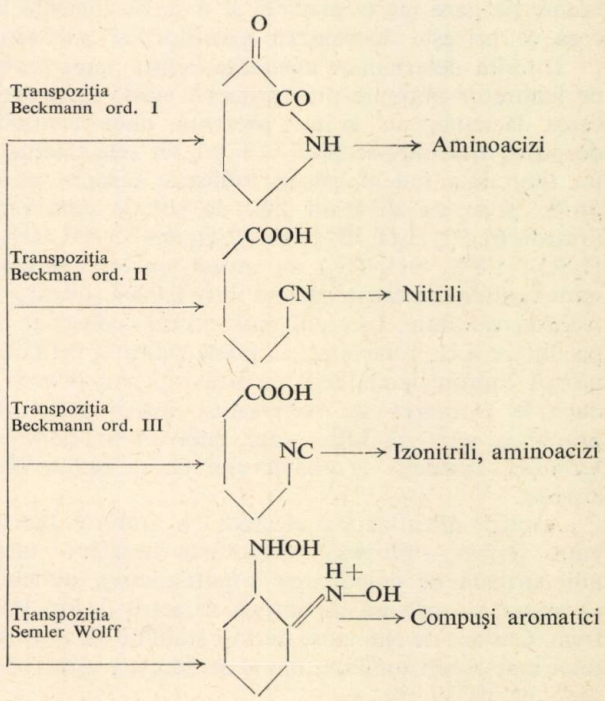
$$2\,HON(SO_3NH_4)_2 + 4\,H_2O = (NH_2OH)_2H_2SO_4 + 2\,NH_4HSO_4 \quad (3)$$

În scopuri industriale se utilizează direct soluția brută de sulfat de hidroxilamină astfel obținută, care reacționează cu ciclohexanona în mediu acid (*p*H 4—5) și la temperaturi cuprinse între 85—95°C. În aceste condiții are loc formarea ciclohexanonoximei, care se separă sub forma unui strat uleios; după separare, acesta este supus transpoziției Beckmann în oleum pentru a da caprolactamă. În practică se obține o masă acidă care este neutralizată cu soluții de amoniac, din care apoi se extrage caprolactama cu solvenți. Extractul astfel obținut este distilat pentru a se recupera solventul iar fracțiunea mai grea este supusă rectificării. Prin rectificarea caprolactamei brute înlătura o mare parte din impuritățile acumulate în cursul diverselor faze; o parte rămîne însă în caprolactamă influențînd nefavorabil calitatea acesteia.



Agenți de impurificare identificați

Ca urmare a unor numeroase cercetări s-au putut identifica, în fracțiunile care distilă înainte sau după caprolactamă, diferite substanțe care conțin grupe — — COOH, —CN, —NC, —NH_2, precum și unii compuși aromatici [1, 2, 3]. Pentru a se explica prezența acestor substanțe, s-au emis diverse ipoteze asupra compușilor din care provin, precum și asupra reacțiilor prin care aceștia s-au putut forma. În această lucrare se va discuta doar ipoteza apariției pe parcursul fabricației a unor agenți de nitrozare (oxizi de azot, acid azotos, ioni NO^+, NO_2-), care duc la formarea unor nitrozo (sau oximino) — derivați substituiți. Într-adevăr, aceștia din urmă pot da, în condițiile obișnuite de lucru (tratare cu oleum la temperaturi de circa 100°C), substanțe care conțin grupele — COOH, —CN, — NC, — NH_2, precum și compuși aromatici. Astfel, dacă se consideră că acești agenți de nitrozare reacționează cu ciclohexanona sau cu ciclohexanonoxima, se poate explica formarea multor produse între care se pot include atît substanțele cu grupele amintite anterior (4), cît și compușii aromatici (5).



Produsul prin intermediul căruia s-ar putea introduce în sistem agenți de nitrozare îl constitue soluția de hidroxilamină; la început această ipoteză nu a fost convingătoare, cunoscut fiind faptul că acidul azotos reacționează ușor cu hidroxilamina (6) pentru a da apă și protoxid de azot:

$$NH_2OH + HNO_2 = 2\,H_2O + N_2O \qquad (4)$$

Cercetările autorului au arătat însă că ipoteza este plauzibilă.

În mod normal, în cursul sintezei sulfatului de hidroxilamină se urmărește distrugerea acestor acizi sau ioni nereacționați pe diferite căi, dintre care cele mai obișnuite constau în introducerea unui mic exces de bioxid de sulf sau de sulfiți sau în menținerea amestecului de reacție la o temperatură suficient de înaltă un timp îndelungat pentru ca descompunerea acestora să poată avea loc.

Introducerea unor cantități mai mari de sulfiți sau de bioxid de sulf nu este convenabilă: pe lîngă micșorarea randamentului (se formează nitrilotrisulfonat de amoniu), cantitatea de sulfiți neconvertită reacționează fie cu ciclohexanona (1, 3, 7), fie cu ciclohexanonoxima (7) formînd compusul bisulfitic al ciclohexanonei care se regăsește în caprolactamă (1).

Menținerea amestecului timp îndelungat la 90°C, de preferință la 100—110°C, cu barbotare de gaze inerte—care a fost (7) aplicată și industrial—prezintă însă dezavantajul unei strangulări a fluxului de producție, a unui consum sporit de energie și a unei scăderi de randament.

Într-adevăr, în acest mod se descompune o parte din hidroxilamina odată formată (reacția 5) dar se favorizează formarea nitrilotrisulfonatului de amoniu (reacția 6).

$$2H_2SO_4(NH_2OH)_2 = N_2O + 3H_2O + 2HNH_4SO_4 \qquad (5)$$

$$HON(SO_3NH_4)_2 + NH_4HSO_3 = N(SO_3NH_4)_3 + H_2O \qquad (6)$$

În afara acestor deficiențe, procedeul prin barbotare de gaze inerte prezintă și o slabă eficiență în ceea ce privește distrugerea agenților de nitrozare.

Diferite determinări efectuate asupra unor probe de laborator obținute prin procesul clasic de producerea lactamei au arătat prezența unor cantități de nitriți ridicîndu-se pînă la 1 g/l, iar cele efectuate un timp mai îndelungat în industrie (asupra unor probe prelevate dintr-un flux de soluție conținînd în medie 61,5% H_2O, 30% $(NH_4)_2SO_4$, 6,4% $(NH_2OH)_2$, H_2SO_4, 1,8% NH_4NO_3) au arătat uneori prezența unor cantități de nitriți variind între 0,0004 și 0,02 g/l. Această cantitate, în cazul unui proces industrial de producere a caprolactamei se poate ridica la 0,135 kg nitrit/t caprolactamă, ceea ce este suficient pentru a duce la formarea de subproduse într-o astfel de proporție încît să influențeze nefavorabil calitatea lactamei, respectiv a polimerului ce se obține din aceasta.

Analiza nitriților s-a efectuat cu ajutorul reactivului Griess — Illosway (diazotarea acidului sulfanilic urmată de culpare cu α-naftilamină), utilizînd ca aparat de măsură un fotocolorimetru de tip Pulfrich. Curbele de etalonare au fost stabilite cu ajutorul unor amestecuri sintetice, limita de decelare a metodei fiind de 0,005 γ/l.

Este interesant de arătat că în afara nitriților liberi, ușor dozabili, în soluție mai pot exista și nitrozocompuși, care conțin legături covalente, obținuți prin O-nitrozarea derivaților hidroxilaminei prezenți în amestec (9):

$$HON(SO_3H)_2 + HNO_2 = ONON(SO_3H)_2 + H_2O \qquad (7)$$

O-nitrozo-hidroxilamin-disulfonatul de amoniu astfel format, produs cunoscut ca relativ stabil (9), poate să reacționeze apoi ușor cu compușii organici ușor nitrozabili:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH_2 + ONON(SO_3H)_2 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH{-}NO + HON(SO_3H)_2 \qquad (8)$$

Distrugerea agenților de nitrozare

După cum s-a menționat, distrugerea agenților de nitrozare este în general dificilă, devenind cu atît mai greu realizabilă și neeconomică cu cît cantitatea în care aceștia se află este mai mică.

Pentru a se elimina cantitățile mici de agenți de nitrozare s-a elaborat un procedeu bazat pe folosirea unor substanțe cu o capacitate deosebit de mare de a da reacția de nitrozare, care se adaugă în mediul de reacție sau într-unul dintre reactanți (10).

În acest scop s-au studiat ureea, oxamida, malonodiamida, hidrazina. Rezultatele obținute, precum și considerentele economice pledează net în favoarea folosirii ureei, produs care prezintă și avantajul de a duce la compuși de nitrozare care prin descompunere nu impurifică caprolactama, fiind subproduse obișnuite în fabricația acesteia:

$$CO(NH_2)_2 + HNO_2 = CO(NH_2)NHNO + H_2O \qquad (9)$$

$$CO(NH_2)NHNO = CO_2 + N_2 + NH_3 \qquad (10)$$

Rezultate bune în laborator au fost obținute atît prin introducerea unor soluții saturate de uree (exces 10% față de agentul de nitrozare) atît în soluția de sulfat de hidroxilamină cît și în amestecul acesteia cu ciclohexanona. Cantitățile de nitriți rămase după acest tratament nu au mai putut fi decelate, situîndu-se probabil în limitele preciziei metodei. Caprolactama obținută în laborator din soluțiile de hidroxilamină în care au fost distruși cu uree agenții de nitrozare au prezentat o cifră de permanganat superioară caprolactamei obținute fără acest tratament.

În concluzie, se consideră că procedeul prezentat poate contribui la mărirea gradului de puritate al caprolactamei, deci implicit la îmbunătățirea calității acesteia.

Bibliografie

1. Kolar, B., Klacel, Z. În: Chem Prumysl. 12/37, nr. 6, 1962, p. 326.
2. Schöfler, A., Ziegenbein, Gh., În: Chem. Berichte nr. 6. 1965, p. 767.
3. Zilberman, E. N. În: Him. Promîslennosti, nr. 6, 1964, p. 8.
4. Ferris, A. F. În: Org. Chem. ian. 1960, p. 12.
5. Kobaiaschi, Y., Wakamatsu, S. În: Tetrahedron, 23, nr. 1, ian. 1967, p. 115.
6. Hughes, M. N. În: J. Chem. Soc. 1963, p. 2 824.
7. Matveeva, G. N., Smolyan, Z. S., Fogel, T. I. Brevet U.R.S.S. nr. 165459, 1964; În: Him Prom. 43 nr. 1, 1967, p. 21.
8. Fines, S. H., Chewerda, J. M., Kozlowski, M. A. În: J. Org. Chem. 31, nr. 10, 1966, p. 3 446.
9. Kalab, V. Brevet Cehoslovac nr. 121628, 1967.
10. Mătasă C. Brevet al Republicii Socialiste România nr. 51096, 1968.

C. Radovici, N. Vlahovici și Olga Marinescu

DETERMINAREA ROENTGENOGRAFICĂ A DIMENSIUNILOR CRISTALELOR ÎN DOMENIUL SUBMICRONIC

Tehnologiile moderne folosesc pe scară tot mai largă reacțiile în fază solidă: aceste reacții sînt tot mai intens studiate atît pentru scopuri aplicative, cît și pentru rezolvarea unor probleme teoretice. Un rol hotărîtor în desfășurarea reacțiilor în fază solidă îl are starea fazelor care participă la reacție, printre parametrii ce caracterizează această stare o importanță deosebită prezentînd dimensiunea cristalelor. Aceasta influențează atît cinetica de reacție, cît și termodinamica reacției, însăși proprietățile termodinamice ale fazelor fiind în funcție de dimensiunea cristalelor. Influența este cu atît mai mare cu cît dimensiunile cristalelor coboară în domeniul submicronic.

Metodele cele mai folosite pentru determinarea mărimii cristalelor în domeniul submicronic sînt microscopia electronică și roentgenografia. Microscopul electronic oferă posibilități principial nelimitate în acest domeniu; microscoapele moderne rezolvă distanțe mai mici decît dimensiunile celulelor elementare ale rețelelor cristaline. Practic, însă, obținerea replicelor și interpretarea imaginilor ridică o serie de probleme care limitează posibilitățile metodei.

În general, microscopul electronic oferă datele absolute cele mai precise asupra cristalelor individuale; statistica datelor rămîne, însă, în seama cercetătorului și deci a subiectivității lui. Metoda roentgenografică, din contră, nu poate furniza date asupra cristalelor separate, ci numai statistici pe un număr foarte mare de cristale (de ordinul $10^{10} - 10^{15}$); statistica se face pe anumite direcții cristalografice și furnizează date mai caracteristice decît microscopia. Se obțin date relative precise, dar transformarea lor în date absolute comportă o prelucrare matematică destul de laborioasă. Metoda microscopică și cea roentgenografică nu se substituie deci una alteia, ci se completează reciproc.

1. Principiul metodei

Metoda roentgenografică de determinare a dimensiunilor cristalelor în domeniul submicronic are la bază dependența mărimii intervalelor unghiulare pe care se întind maximele de difracție de mărimea cristalelor. Pentru cristalele mari (peste ~ 0,3 μ), aceste intervale sînt mici, de ordinul 0,1°, și sînt determinate în primul rînd de cauze instrumentale, ca: geometria fasciculului incident, forma și dimensiunile probei etc. Aceasta este limita superioară de sensibilitate a metodei: 0,1—0,3 μ, în funcție de aparatura folosită.

Pentru cristalele sub 0,1 μ, aceste intervale cresc pe măsură ce dimensiunea cristalelor scade. Intensitatea integrată, $I = \int I(\theta)\, d\theta$, rămîne aproximativ constantă pentru fiecare maxim, astfel că intensitatea maximă scade cu creșterea intervalului unghiular (fig. 1); cînd intensitatea maximă devine comparabilă cu fondul, maximul devine practic nedeterminat. Aceasta este, principial, limita inferioară a metodei. Practic, pe măsură ce intervalul unghiular pe care se întinde fiecare maxim crește, maximele se suprapun între ele și trasarea lor se face doar aproximativ. Pentru cazurile fericite, limita inferioară de sensibilitate a metodei se află în domeniul 30—40 Å. Sub această limită se pot face doar aprecieri semicantitative.

Intervalul unghiular pe care se întinde maximul de difracție se caracterizează de obicei prin semilățimea maximului B, egală cu lățimea maximului la jumătatea înălțimii, Există și alte moduri de caracterizare, dar acesta este cel mai comod în determinările practice.

Analiza teoretică a fenomenului de difracție a razelor X pe cristale de dimensiuni mici permite să se deducă următoarele relații între profilul maximelor de difracție și caracteristicile dimensionale ale cristalelor ce-l produc:

$$t(m) = \int (M - |m|) g(M)\, dM \qquad (1)$$

$$B = \frac{K\lambda}{\bar{L} d \cos\theta_0}, \qquad (2)$$

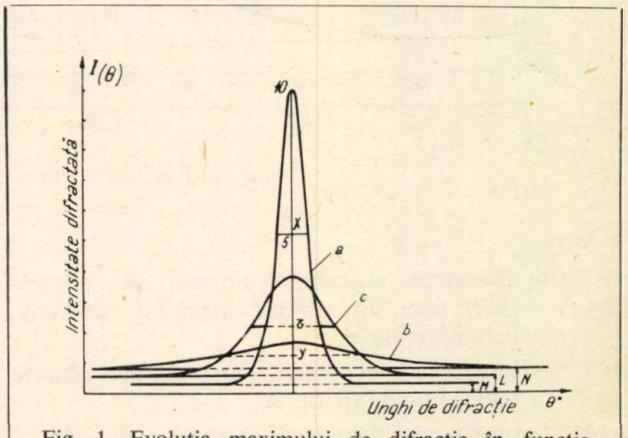
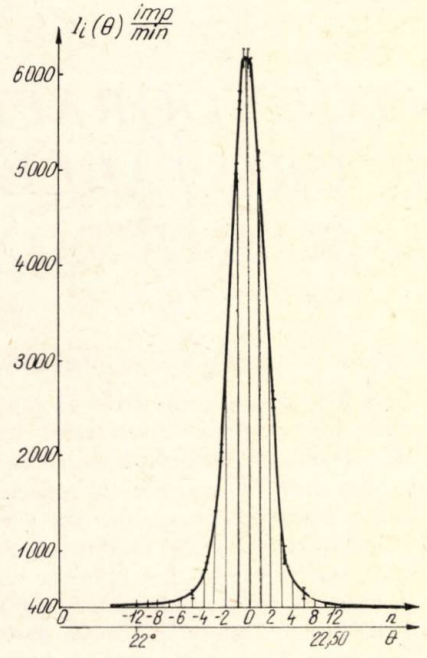


Fig. 1. Evoluția maximului de difracție în funcție de dimensiunea cristalelor:
a — limita superioară (~0,1 μ); *b* — limita inferioară (~0,003 μ); *c* — domeniul optim; *x, y, z* — semilățimile; *M, N, L,* — fondul pentru cazurile *a, b, c.*



Prin definiție:

$$\overline{L} = \frac{\int M dv}{\int dv} = \frac{\overline{M^2}}{\overline{M}}, \qquad (3)$$

λ — lungimea de undă, în Å;
θ_0 — unghiul Bragg, în grade;
d — distanța dintre planele (hkl), în Å;
K — constanta de formă, care depinde de forma cristalelor și are valori apropiate de unitate;
t(m) — transformata Fourier a profilului teoretic al maximului de difracție $I_t(X)$, X fiind $2(\theta - \theta_0)\frac{d\cos\theta_0}{\lambda}$, adică:

$$t(m) = \int I_t(X)\, e^{-2\pi i m X}\, dX. \qquad (4)$$

Relația (1) permite să se deducă maximum de informații asupra dimensiunilor cristalelor pe care îl poate da, în general, profilul maximelor de difracție:

— dimensiunea medie: $\overline{M} = \int Mg(M)\,dm$; tangenta la t ($m$) în punctul $m = 0$ are ecuația $y(m) = \overline{M} - m$ și taie abscisa în punctul $m = \overline{M}$;

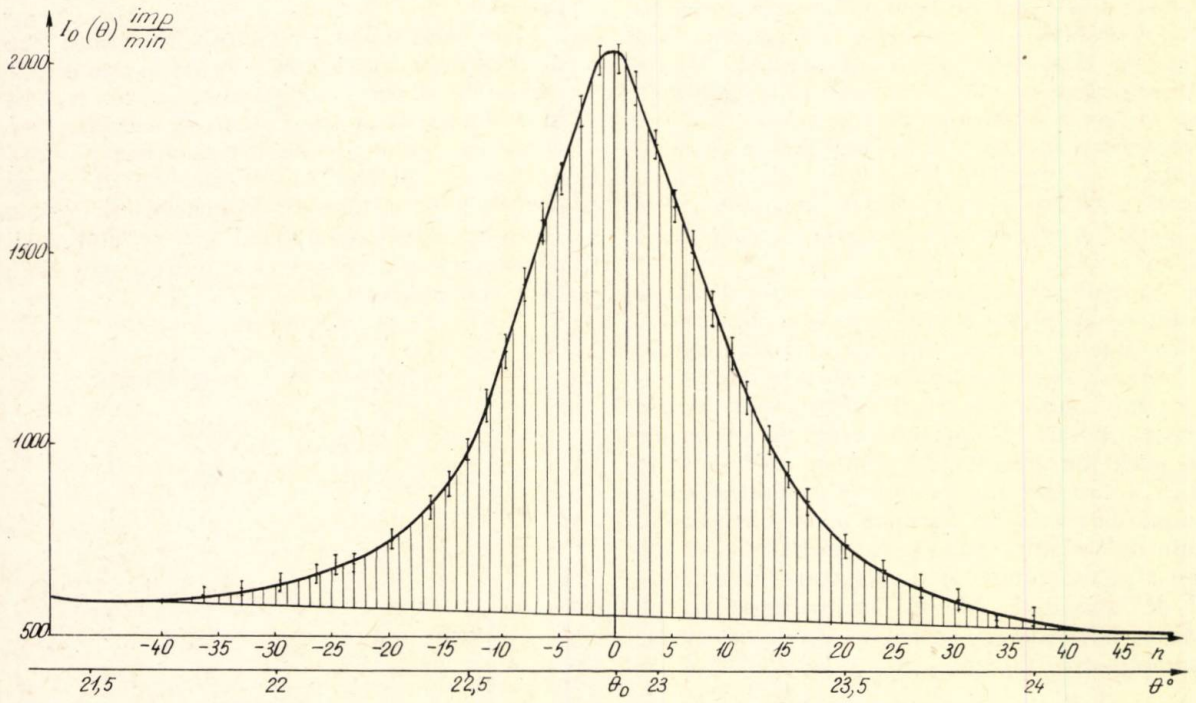


Fig. 2. Funcțiile $I_0(\theta)$ și $I_i(\theta)$ pentru catalizatorul uzat.

în care:

M este diametrul cristalului normal pe planele (hkl) care au produs maximul respectiv, în unități de d;
m — lungimea vectorului normal pe planele (hkl), în unități de d;
$g(M)$ — funcția de distribuție a diametrelor M;
B — semilățimea maximului teoretic de difracție, în radiani;
$\overline{L}$ — dimensiunea medie a particulelor, normală pe planele (hkl), în unități de d.

— abaterea medie de la medie: $|\Delta| = \overline{|\overline{M} - M|}$; valoarea funcției t($m$) în punctul $m = \overline{M}$ va fi tocmai $|\Delta|$;

— abaterea standard: $\varepsilon = \sqrt{\overline{M^2} - (\overline{M})^2}$; $\overline{M^2} = \int t(m)dm$ este suprafața totală de sub curba t(m), iar $(\overline{M})^2$ este suprafața de sub tangenta la t(m) în punctul $m = 0$;

— funcția de distribuție a diametrelor cristalelor, M; $g(M) = \frac{d^2t(m)}{dm^2}$. Întrucît trasarea practică a

acestei funcții prezintă unele incertitudini [1 și 2], care necesită o discuție mai amplă, asupra ei nu se va insista în această lucrare.

Folosirea relației (1) implică un volum destul de mare de calcule și se recurge la ea numai atunci cînd necesitatea unor date absolute asupra dimensiunilor cristalelor și distribuției lor justifică acest efort.

Relația (2) permite să se calculeze dimensiunea medie a cristalelor, $\overline{Ld}$, și este cea mai des folosită. Ea dă rezultate bune și este comodă în aplicare atîta timp cît se are în vedere obținerea unor date relative, compararea unor materiale. Pentru obținerea de date absolute, ea necesită însă un volum de calcule mai mare chiar decît relația (1) și furnizează mai puține informații.

Din relația (4) se vede că pentru calculul funcției $t(m)$ este necesar profilul teoretic al maximului de difracție, $I_t(X)$, care însă nu se poate determina direct; profilul observat experimental, $I_0(X)$, este rezultatul compunerii profilului teoretic $I_t(X)$ cu profilul instrumental $I_i(X)$, determinat de condițiile de lucru: forma și divergența fasciculului incident, schema de înregistrare a maximului de difracție etc.

Între I_0, I_t și I_i există relația (2):

$$I_0(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_t(Y)\, I_i(X - Y)\, \mathrm{d}Y, \tag{5}$$

din care se pot deduce $I_t(X)$ și $t(m)$ cu ajutorul transformatelor Fourier ale funcțiilor $I_o(X)$ și $I_i(X)$, respectiv $f(m)$ și $g(m)$.

$$f(m) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_o(X)\, e^{-2\pi i m X}\, \mathrm{d}X. \tag{6}$$

$$g(m) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_i(X)\, e^{-2\pi i m X}\, \mathrm{d}X. \tag{7}$$

Între funcții și transformatele lor există relațiile:

$$I_t(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} t(m)\, e^{2\pi i m X}\, dm. \tag{8}$$

$$I_o(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(m)\, e^{2\pi i m X}\, dm. \tag{9}$$

$$I_i(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(m)\, e^{2\pi i m X}\, dm. \tag{10}$$

Substituind pe (8), (9) și (10), în (5) se obține:

$$t(m) = \frac{f(m)}{g(m)}, \tag{11}$$

din care se poate calcula profilul teoretic:

$$I_t(X) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(m)}{g(m)}\, e^{2\pi i m X}\, dm. \tag{12}$$

După cum se vede, folosirea relației (2) pentru calculul lui $\overline{L}$ necesită o transformare Fourier în plus; relația (1) folosește direct transformata profilului teoretic, neavînd nevoie de calculul profilului ca atare.

Dacă profilurile $I_o(X)$ și $I_i(X)$ sînt gausiene, atunci și $I_t(X)$ este gausian și între semilățimile lor există relația:

$$B^2 = \beta^2 - b^2, \tag{13}$$

unde β și b sînt semilățimile profilelor observat și, respectiv, instrumental. În astfel de cazuri, calculul lui $\overline{L}$ nu mai necesită deducerea profilului teoretic și folosirea relației (2) este foarte avantajoasă.

În practică se folosesc o serie întreagă de metode pentru corectarea semilățimii maximului observat fără a recurge la metoda transformatelor Fourier; toate au însă o aplicabilitate limitată și nu oferă maximum de precizie în determinarea dimensiunilor absolute.

2. Modul de lucru și rezultatele obținute

Determinările s-au făcut pe alumina suport dintr-un catalizator de reformă, cu structură cubică, $a = 7{,}908 \pm 0{,}002$ Å. S-a folosit maximul 400 ($d = 1{,}977$ Å), iar pentru profilul instrumental, maximul 200 al aluminiului metalic cu granulație de 1—5 μ.

Maximele de difracție au fost înregistrate la un difractometru TUR-M-61, cu goniometru orizontal HZG-1 (raza goniometrului $R = 25$ cm, fanta de intrare 0,3 mm, fanta de divergență 1 mm, fanta contorului 0,3 mm) și numărător de impulsiuni Tesla cu contor GEIGER-MULLER; s-a folosit radiația $Cu_{k\alpha}$ filtrată cu Ni.

Înregistrarea s-a făcut punct cu punct, menținîndu-se tot timpul abaterea statistică a măsurătorilor sub 4%.

Pentru calculul transformatei $t(m)$ a profilului teoretic $I_t(x)$ s-a procedat în felul următor:

— S-au trasat maximele de difracție pentru probă și pentru etalon, $I_0(\theta)$ și $I_i(\theta)$, conform rezultatelor măsurătorilor făcute în condițiile menționate (fig. 2).

— S-a ales θ_0 corespunzător intensității maxime, I_M, și intervalul $\frac{a}{2}$ de o parte și de alta a lui θ_0, pentru care $I_0(\theta)$ este diferită de 0.

— S-a împărțit intervalul $\frac{a}{2}$ de o parte și de alta a lui θ_0 în 50 de părți, $x_n = \frac{a}{100} = \pm 1, \pm 2, \pm \pm 3, \ldots, \pm 50$.

— S-au citit valorile lui $I_0(x_n)$ și s-au exprimat în procente față de intensitatea maximă $I_M = 100$.

— S-a ales θ_0 unghiul corespunzător intensității maxime pentru etalon, s-a împărțit intervalul unghiular în care $I_i(\theta)$ este diferit de zero în părți egale cu $x_n = \frac{a}{100}$, s-au citit valorile lui $I_i(x_n)$ și s-au exprimat în procente față de intensitatea maximă.

— Integralele (6) și (7) s-au aproximat prin sume:

$$\begin{aligned} f(m) &= \sum_{-50}^{+50} I_0(X)\, [\cos 2\pi m X + i \sin 2\pi m X] \\ g(m) &= \sum_{-50}^{+50} I_i(X)\, [\cos 2\pi m X + i \sin 2\pi m X] \end{aligned} \tag{14}$$

și s-au înlocuit $I_0(X)$ și $I_i(X)$ cu funcțiile normate $I_0(x_n)$ și $I_i(x_n)$, întrucît măsurătorile absolute de intensitate sînt dificil de efectuat practic, iar folosirea lui x_n este mai comodă. Funcțiile $f(m)$, $g(m)$ și $t(m)$ astfel obținute sînt identice cu cele din (4), (6), (7) pînă la o constantă și permit să se ajungă la aceleași rezulate.

Tabela 1

REZULTATELE ETAPELOR INTERMEDIARE ÎN CALCULUL LUI t(*m*) PENTRU CATALIZATOR UZAT

Nr. crt.	*n*	f_{real} (*m*)	f_{im} (*m*)	g_{real} (*m*)	g_{im} (*m*)	t_{real} (*m*)	t_{im} (*m*)	t_{real} (*m*) normat
1	0	2 177	0	395,8	0	5,50	0	100
2	1	1 712	34,5	393,5	—0,4	4,35	0,09	70,0
3	2	951,4	24,1	386,0	—0,9	2,46	0,07	44,7
4	3	516,3	— 8,0	374,8	—0,8	1,37	—0,02	24,9
5	4	266,4	—31,7	360	—0,7	0,74	—0,09	13,5
6	5	126,3	—35,4	342,7	—0,5	0,34	—0,10	6,7
7	6	68,3	—31,6	322,4	0,1	0,21	—0,10	3,8
8	7	39,1	—23,4	300,5	0,3	0,13	—0,08	2,4

După cum se vede din formulele (14), ceea ce se calculează sînt tocmai coeficienții Fourier ai funcțiilor $I_0(x_n)$ și $I_t(x_n)$:

$$C_n = \sum_{-50}^{+50} I_0(x_n)\left[\cos\frac{2\pi n x_n}{a} + i\sin\frac{2\pi n x_n}{a}\right], \quad (15)$$

unde n este numărul armonicii, iar $\frac{n}{a} = m$ cînd n este număr întreg și deci $f\left(\frac{n}{a}\right) = f(m) = C_n$. Transformata, $f(m)$, se determină grafic prin punctele $f\left(\frac{n}{a}\right)$.

— S-a calculat separat partea reală și cea imaginară a lui $f(m)$ și $g(m)$. Valorile funcțiilor $\cos\frac{2\pi n x_n}{100}$ și $\sin\frac{2\pi n x_n}{100}$ pentru $x_n = 0, 1, 2 \ldots 50$ și $n = 1, 2, 3 \ldots n$ se iau din tabele [5]. Se obțin $f_{real}(m)$, $f_{im}(m)$, $g_{real}(m)$ și $g_{im}(m)$, astfel că:

$$\begin{aligned} f(m) &= f_{real}(m) + i f_{im}(m) \\ g(m) &= g_{real}(m) + i g_{im}(m). \end{aligned} \quad (16)$$

— Pentru calculul lui $t(m)$ s-a substituit (16) în (11), obținîndu-se:

$$\begin{aligned} t_{real}(m) &= \frac{f_{real}(m)\, g_{real}(m) + f_{im}(m)\, g_{im}(m)}{g^2_{real}(m) + g^2_{im}(m)} \\ t_{im}(m) &= \frac{f_{im}(m)\, g_{real}(m) - f_{real}(m)\, g_{im}(m)}{g^2_{real}(m) + g^2_{im}(m)} \end{aligned} \quad (17)$$

și apoi:

$$t(m) = t_{real}(m) + i t_{im}(m). \quad (18)$$

În tabela 1 se dau rezultatele etapelor intermediare de calcul $f_{real}(m)$, $f_{im}(m)$, $g_{real}(m)$, $g_{im}(m)$, $t_{real}(m)$ și $t_{im}(m)$.

În cazul maximelor simetrice, $t_{im}(m) = 0$ și $t(m) = t_{real}(m)$. În cazul nostru, gradul de asimetrie este în limita erorilor de măsurare.

Valorile lui $t(m)$ pentru catalizator uzat, tabela 1, au fost reprezentate grafic în figura 3. Tangenta la $t(m)$ în punctul $m = 0$ taie abscisa în punctul $m = \overline{M}$.

Pentru a transforma pe $\overline{M}$ în angstromi, se înmulțește cu distanța interplanară $d = 1{,}977$ Å. Suprafața $2ABC$ dă dispersia; pentru a fi transformată în Å², trebuie amplificată cu $\overline{M} \cdot d^2$. (Se are în vedere ca $t(0) = 1$, iar unitatea de măsură să fie aceeași pe ordonată și pe abscisă).

— Pentru a folosi relația (2) la determinarea dimensiunii medii $\overline{L}$, se calculează $I_t(x)$ după formula:

$$I_t(x) = \sum_m t_{real}(m)\cos\frac{2\pi m x}{a} + \sum_m t_{im}(m)\sin\frac{2\pi m x}{a} \quad (19)$$

pentru toate valorile lui mx din interval.

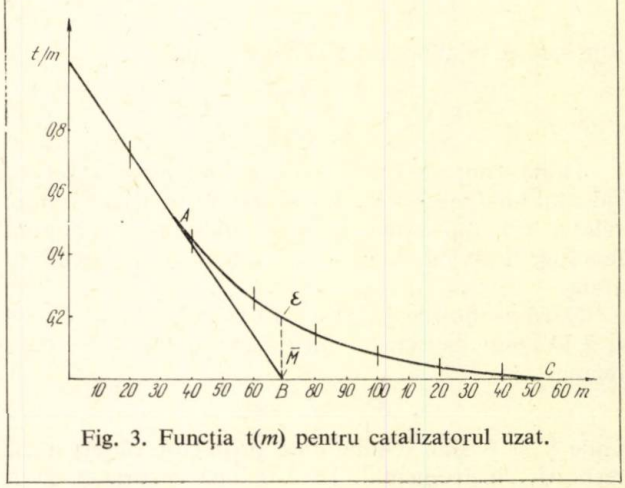


Fig. 3. Funcția t(*m*) pentru catalizatorul uzat.

Tabela 2

FUNCȚIA I_t (x_n) PENTRU CATALIZATOR UZAT, NORMATĂ

x_n	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	32	36	40
I_t (x_n)	100	94,3	83,2	69,6	56,1	45,3	36,5	29,6	23,2	17,4	14,5	9,9	7,9	7,1	5,8	3,3	0,7	0,5
x_n		—2	—4	—6	—8	—10	—12	—14	—16	—18	—20	—22	—24	—26	—28	—32	—36	—40
I_t (x_n)		97,5	88,0	73,2	56,6	42,4	31,2	24,0	18,9	16,3	13,6	9,3	6,7	5,5	4,6	3,5	0,4	0,6

Tabela 3

VALORILE LUI M, L $|\Delta|$ ȘI ε PENTRU CATALIZATOR PROASPĂT ȘI UZAT

Material	$n = am$	$\overline{M}$,Å	$\overline{L}$, Å		$\varepsilon^2 = \overline{LM} - (\overline{M})^2$, %	$\varepsilon^2 = 2ABC$, %	$\lvert\Delta\rvert = t_{real}(\overline{M})$, %	$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon^2}$	
			B, profil teoretic	$B = \sqrt{\beta^2 - b^2}$				%	Å
Catalizator uzat	100	137	157	157	15	17	19	38	52
	60	135	—	157	—	17	—	—	—
Catalizator proaspăt	100	105	127	130	21	20	17	45	48

Valorile lui $I_t(x)$ pentru catalizator uzat sînt date în tabela 2. Semilățimea determinată grafic este $B = 9{,}4 \cdot 10^{-4}$ radiani. Introducînd această valoare a lui B în formula (2), se obține $\overline{L} = 157$ Å.

Pentru maximul observat și cel instrumental se obține $\beta = 0{,}55°$ și, respectiv, $b = 0{,}10°$ Folosind formula (13), se obține $B = \sqrt{\beta^2 - b^2} = 0{,}54°$, care coincide cu semilățimea maximului teoretic.

În tabela 3 se dau $\overline{M}$, $\overline{L}$, $|\Delta|$ ε^2 și ε pentru catalizator proaspăt și uzat.

3. Discuția rezultatelor

a. După cum s-a arătat, $\overline{L}$ și $\overline{M}$ sînt definite diferit:

$$\overline{L} = \frac{\int M dv}{\int dv} = \frac{\overline{M^2}}{\overline{M}}; \quad \overline{M} = \int Mg(M)\, dm,$$

adică $\overline{L}$ este media pe volum, în timp ce $\overline{M}$ este media pe număr de particule. Diferența dintre valorile acestor mărimi, așa cum rezultă din tabela 3, nu trebuie atribuită erorilor de determinare, ci trebuie explicată, în primul rînd, pornind de la modul de definire al acestor mărimi. Astfel, folosind relația (3) și valorile lui $\overline{L}$ și $\overline{M}$ din tabela 3, se poate calcula $\overline{M^2}$ și cu ajutorul lui $\varepsilon^2 = (\overline{M^2}) - (\overline{M})^2$. Se obține $\varepsilon^2 = 15\%$ pentru catalizatorul uzat și $\varepsilon^2 = 21\%$ pentru catalizatorul proaspăt. Aceste valori sînt în deplină concordanță cu cele determinate grafic din $t_{real}(m)$, date în tabela 3, și deci diferența dintre $\overline{L}$ și $\overline{M}$ este tocmai cea cerută de modul de definire.

Concordanța dintre $\overline{L}$ și $\overline{M}$ este un indiciu că factorul de formă $K = 0{,}89$ în relația (2) a fost bine ales; alegerea s-a făcut pornind de la considerația că cristalele au formă de cuburi: $L_{100} = \sqrt[3]{V}$, V fiind volumul cristalului considerat.

Acest mod de calcul pentru ε este mai precis, dacă se cunoaște cu precizie constanta de formă K, întrucît suprafața ABC de sub curba t_{real} (m) este afectată de diferența dintre $t(m)$ și t_{real} (m) mai mult decît $\overline{M}$, care practic nu resimte această diferență.

Trebuie subliniat că $|\Delta|$ și ε în cazul acestor determinări caracterizează direct materialul studiat; pulberea cristalină este un colectiv statistic pentru care $|\Delta|$ înseamnă media abaterilor dimensiunilor cristalelor de la dimensiunea medie $\overline{M}$, iar $\varepsilon^2 = \overline{M^2} - (\overline{M})^2$ este „dispersia" față medie, indicator al omogenității cristalelor din punctul de vedere al dimensiunii; dacă toate cristalele au aceeași dimensiune, $\overline{M^2} = (\overline{M})^2$ și $\varepsilon = 0$.

b. Valoarea intervalelor x, determinată de numărul de părți în care este împărțit maximul observat, influențează direct precizia determinărilor; cu cît este mai mare numărul termenilor în sumele (14), (15), (19), (cu cît e mai mic x), cu atît sumele se apropie mai mult de integralele (6), (7), (12) și deci precizia va fi mai mare.

Volumul de calcule crește însă foarte rapid cu numărul de termeni din sume, astfel că se pune problema limitării la numărul strict necesar de termeni. În determinările efectuate s-a urmărit să se obțină maximum de precizie și de aceea s-a folosit 100 de termeni. Pentru a se vedea influența reducerii numărului de termeni, s-au repetat determinările pentru proba de catalizator uzat, folosind 60 de termeni. S-au obținut aceleași valori $\overline{M}$, $\overline{L}$, ε și $|\Delta|$, creșterea erorii de determinare de la 100 la 60 de diviziuni este mult mai mică decît eroarea generală și deci împărțirea în 60 de diviziuni poate fi folosită cu succes în cazuri similare cu cele discutate.

c. În cazul folosirii difractometrului TUR-M-61 pentru trasarea maximului 400 al aluminei cubice cu radiația $Cu_{k\alpha}$, se obțin pentru I_0 și I_i curbe foarte apropiate de cele gausiene și se poate aplica formula (13) cu rezultate foarte bune, așa cum arată datele din tabela 4. Se poate obține astfel dimensiunea medie $\overline{L}$ din formula (2) fără a se apela la transformate Fourier. Bineînțeles, în acest caz se renunță la ε^2 și $|\Delta|$, adică se renunță la o parte din informația pe care difracția de raze X o poate furniza. Trebuie subliniat că folosirea formulei (13) în alte cazuri trebuie precedată de o verificare a aplicabilității ei.

d. Precizia metodei. Această problemă este puțin discutată în literatură, de obicei rămînîndu-se la considerații generale, lucru explicabil dat fiind că nu există o metodă de determinare mai precisă pentru comparare. În ultimul timp au apărut o serie de încercări de a controla determinările roentgenografice cu determinări prin microscopie electronică. Evident, însă, că nu poate fi vorba să se determine precizia metodei roentgenografice, întrucît determinările prin microscopie electronică sînt mult mai imprecise: pe de o parte, statisticile se fac pe un număr mult mai mic de cazuri, iar pe de altă parte, o serie întreagă de membri ai colectivului statistic studiat sînt excluși din statistică (datorită aglomerărilor multe cristale nu pot fi măsurate) sau sînt introduși incorect în statistică (forma neregulată și poziția întîmplătoare a multor cristale nu permite să se aleagă corect direcția cristalografică considerată).

Aprecierea preciziei metodei urmează să se facă pornind de la precizia operațiilor ce concură la determinare.

Dacă se folosește relația (2), precizia cu care sînt determinate λ și $\cos\theta$ fiind foarte mare (0,01% se poate realiza practic fără complicații deosebite), eroarea în determinarea lui $\overline{L}$ va fi determinată de precizia cu care pot fi determinate B și K. Precizia cu care se determină B este determinată de precizia cu care se măsoară intensitatea maximă I_M: $\frac{\Delta B}{B} = \frac{2\Delta I_M}{I_M}$; pe măsură ce I_M crește, $\frac{\Delta I_M}{I_M}$ scade și deci precizia cu care este determinat B crește.

În cazul determinării lui B din profilul teoretic $\frac{\Delta I_M}{I_M}$, acesta poate fi adus relativ ușor la $\pm 3\%$, astfel că $\frac{\Delta B}{B}$ va fi $\pm 6\%$. În cazul determinării lui B din relația $B = \beta^2 - b^2$, acesta va depinde direct de precizia cu care se trasează $I_0(x)$ și poate fi adus practic la $\pm 2\frac{\Delta I_M}{I_M} = \pm 6\%$, iar $\frac{\Delta b}{b}$ va depinde direct de precizia cu care se trasează $I_i(x)$, putînd fi adus la $\pm 4\%$; eroarea în determinarea lui B va fi $\frac{\Delta B}{B} = \pm 10\%$.

Eroarea în determinarea lui K este mai greu de stabilit, întrucît forma cristatelor poate fi foarte diferită de la un cristal la altul, iar K variază, pentru o formă dată a cristalelor, în funcție de direcția cristalografică (indicii *hkl*). Pentru structuri cubice, de exemplu, și cristale sub formă de cuburi, K va crește cu 7% la trecerea de la *hkl* (100) la *hkl* (110) și cu 14% la trecerea de la *hkl* (100) la *hkl* (111) [5]. Dacă aceleași cristale cu structură cubică vor avea formă de tetraedru, diferențele vor ajunge la 40% și ordinea de creștere nu va mai fi aceeași. Cum determinarea lui K este practic imposibilă în cele mai multe cazuri, acesta va introduce erori ce pot fi aproximate la $\pm 10\%$ și sînt în funcție de diferența dintre K real și cel folosit în relația (2).

Rezultă că $\overline{L}$ determinat din relația (2) va avea o eroare de 15—20% și chiar mai mult. Trebuie subliniat însă că reproductibilitatea va fi mult mai bună: 5—10%, ea nefiind afectată de erorile sistematice introduse cu K.

Dacă se folosește transformata Fourier pentru determinarea lui $\overline{M}$, precizia determinărilor va fi mult îmbunătățită. Sumarea pe un număr mare de termeni ameliorează precizia cu care sînt determinați coeficienții Fourier pornind de la intensitățile măsurate experimental (mai ales pentru cei cu valori mari ce determină pe $\overline{M}$) la 1—2%. În felul acesta, la trasarea tangentei pentru determinarea lui $\overline{M}$, eroarea va fi 3—4%, eroare ce se transmite lui $\overline{M}$ ca atare.

Discuția de mai sus se referă la cazurile în care dimensiunile măsurate se află în domeniul optim (0,1—0,05μ). Pentru dimensiuni la limita superioară (peste 0,1 μ) apar erori sistematice datorite în primul rînd faptului că o parte din cristale vor avea dimensiuni mai mari de 0,3 μ, care nu se mai încadrează în condițiile din care s-au dedus relațiile (1) și (2). Pentru dimensiunile la limita inferioară, trasarea maximelor $I_0(x)$ se face imprecis datorită suprapunerii diferitelor maxime de difracție între ele, astfel că precizia determinărilor va scădea considerabil.

Bibliografie

1. Guinier, A. Théorie et technique de la radiocristallographie, Paris, Dunod, 1956.
2. Klug, H. F. și Alexander, L. E. X-ray Diffraction Procedures New York, Wiley, 1954.
3. Bertaut, E. P. În: Acta Cryst., 3, 1950, p. 14.
4. *** International Tables for X-ray Crystallography. În: The Kynoch Press, England, Birmingham, 1962.
5. Mirkin, L. I., Spravocinik po Roentgenostrukturnomu analizu polikristallov, Moskva, G.I.F.M.L., 1961.

△ ▽ △

H. Kolck, I. Gross, şi I. Florea

FOLOSIREA ÎN CROMATOGRAFIA ÎN FAZA GAZOASĂ A UNOR COPOLIMERI POROŞI AI STIRENULUI CU DIVINILBENZENUL

I. ANALIZA CLORDIMETILETERULUI *

Este cunoscută utilizarea clordimetileterului la clormetilarea nucleelor aromatice prin reacţie Friedel — Crafts, în vederea obţinerii intermediarilor utilizaţi la fabricarea schimbătorilor de ioni.

Clordimetileterul (ClDME) se obţine fie direct din clor şi dimetileter prin fotosinteză, fie prin intermediul metilalului din formo, metanol, şi acid clorhidric. În ClDME brut obţinut prin intermediul metilalului sînt prezentate următoarele impurităţi principale: formaldehidă, metanol, metilal, acid clorhidric, conform următoarelor reacţii:

$$CH_2(OH)_2 + 2\ CH_3OH \overset{HCl}{\rightleftharpoons} CH_3{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_3 + 2H_2O$$

$$CH_3{-}O{-}CH_2{-}O{-}CH_3 + 2\ HCl + CH_2O \rightleftharpoons$$

$$2\ CH_3{-}O{-}CH_2Cl + H_2O.$$

Pentru a putea urmări procesele de clormetilare, cît şi cel de obţinere a ClDME, era nevoie de a se elabora o metodă operativă de analiză pentru amestecuri de reacţie conţinînd ClDME. Fiind amestecuri complexe de substanţe volatile, cea mai indicată metodă de analiză este cromatografia în fază gazoasă.

Componenţii amestecului de analizat au polarităţi diferite, făcînd parte din clase diferite de substanţe, fiind totodată şi capi de serie omologă, care se caracterizează printr-o comportare specială în comparaţie cu termenii omologi superiori. Este deci de aşteptat ca separarea componenţilor să fie dificilă, iar ordinea de eluţie să nu fie în funcţie numai de volatilitatea lor ci mai mult de polaritatea lor şi de relaţiile lor cu faza staţionară, relaţii ce sînt determinate de caracterul grupei funcţionale. Trebuie ţinut cont de faptul că o parte din componenţi (acidul clorhidric, ClDME şi formaldehida) se caracterizează printr-o reactivitate accentuată, fiind reţinuţi complet sau reacţionînd cu formare de produse noi în cazul folosirii anumitor faze staţionare sau suporturi.

Cu ocazia efectuării unui studiu privind descompunerea ClDME în prezenţa cîtorva catalizatori Friedel — Crafts de către F. J u r a č k a şi colaboratorii [1], se apelează la cromatografia în fază gazoasă pentru a analiza amestecuri, de reacţie conţinînd ClDME. Se foloseşte o coloană de 4,5 m lungime, avînd următoarea umplutură: „Svetofiltr", o silice extrasă cu acid clorhidric şi silanizată cu trimetilclorsilan, suport ce este impregnat cu tricrezilfosfat (TCP) în concentraţia de 15%. Cromatograma este redată în figura 1.

La analiza cromatografică a diverselor amestecuri conţinînd derivaţi cloruraţi s-au obţinut rezultate bune folosind TCP [2, 3, 4] sau alte faze staţionare, ca dibutilsebacat [3], polietilenglicoladipat (PEGA) [4], diizodecilftalat [5], polietilenglicol (PEG) [5], şi dibenzoat de trietilenglicol [6].

Pentru separarea unor amestecuri conţinînd formaldehidă, metanol, metilal şi apă se recomandă următoarele umpluturi de coloană: Celite 545 impregnat cu PEGA [7, 8], Columnpak T (teflon) impregnat cu Ethofat 60/25 (polioxietilenmonosteart) [9], teflon impregnat cu PEG [10, 11] sau PEGA [12].

În general, la separarea substanţelor polare prin cromatografie de repartiţie GL se recomandă faze staţionare polare şi suporturi pe cît posibil fără centre active de adsorbţie, şi anume suporturi anorganice tratate la suprafaţă în scopul diminuării activităţii

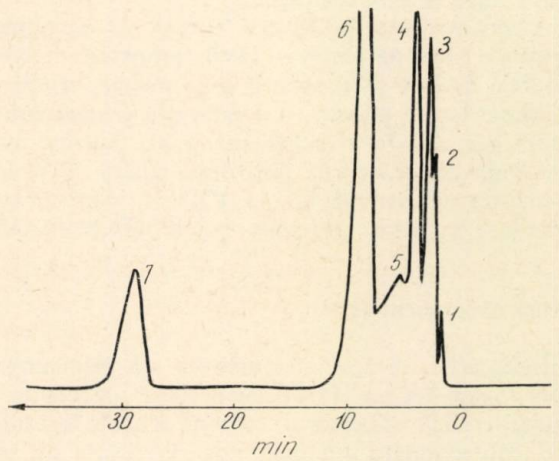


Fig. 1. Cromatogramă obţinută de F. Jurakča [1]:
1 – HCl; *2* – CH_3Cl; *3* – CH_3O; *4* – neidentificat; *5* – $CH_3OCH_2OCH_3$; *6* – ClDME; *7* – Cl_2DME.

CONDIŢII DE LUCRU:
Lungimea coloanei – 4,5 m; umplutura „Svetofiltr" (0,15–0,25 mm) impregnat cu 15% TCP; temperatura – 102°C; debit gaz purtător – 28 ml/min.

* Lucrarea prezentată la al IV-lea simpozion despre „Sinteza, analiza, şi utilizarea schimbătărilor de ioni", Oraşul Victoria, 1967.

reziduale de adsorbție, sau suporturi pe bază de polimeri ai tetrafluoretilenei sau trifluormonocloretilenei.

O altă clasă de rășini sintetice care își găsește o întrebuințare tot mai largă în cromatografie, o constituie copolimerii poroși sub formă de perle ai divinilbenzenului (DVB) cu stirenul și etilstirenul, ce se obțin prin polimerizare în suspensie în prezența unui diluant. Prin uscare perfectă, perlele își mențin forma și în bună parte structura fizică internă pe care au avut-o în stare umedă. Menținerea structurii este în funcție de cantitatea de agent de reticulare (DVB) și de caracterul și cantitatea diluantului folosit în polimerizare.

Fiind folosiți mai întîi în „cromatografia prin permeabilitate de gel" (gel permeation chromatography) [13], acești copolimeri au fost studiați ulterior în privința utilizării lor în cromatografia în fază gazoasă [14, 15, 16]. O. L. Hollis [14] a găsit că copolimerii poroși pot fi folosiți cu rezultate foarte bune în analiza gazelor și a substanțelor puternic polare (apă, alcooli, glicoli, acizi organici...) arătînd că perlele posedă proprietățile de separare ale unui lichid cu suprafață foarte mare, fără să apară problema polarității suportului sau a volatilității fazei lichide, fenomenul de separare avînd loc, spre deosebire de cromatografia convențională GL sau GS, în toată masa particulei nu numai la suprafața acesteia. Constatînd că timpii de reținere pentru hidrocarburi sînt relativi mari în comparație cu apa, alcooli, glicoli..., iar adiționarea unei grupe metilice face să crească destul de mult timpul de reținere, s-a ajuns la concluzia că solubilitatea în polimer este cel mai important factor în stabilirea ordinei de eluție, iar punctele de fierbere sau volatilitatea sînt de importanță mică. Faptul că polimerii menționați nu adsorb compușii hidroxilici constituie după același autor cel mai mare avantaj în folosirea lor față de umpluturile pe bază de suporturi anorganice obișnuite. Hollis a indicat și posibilitatea modificării proprietăților de separare ale perlelor prin folosirea lor ca suporturi pentru faze staționare lichide.

Avînd la dispoziție diverse sorturi de copolimeri poroși pe bază de stiren — DVB, preparați în laboratoarele noastre [17], autorii și-au propus studierea posibilităților de utilizare a acestora în cromatografia în fază gazoasă. În prezenta lucrare s-a încercat folosirea unui copolimer de porozitate înaltă ca suport în analiza cromatografică a ClDME impregnarea făcîndu-se cu faze staționare polare (TCP, PEGA).

Partea experimentală

Încercările au fost efectuate cu un cromatograf Willy Giede GCHF 18/2T cu detector de conductibilitate termică; detectorul, coloana și toate legăturile fiind confecționate din oțel inox (literatura de specialitate recomandă pentru analiza substanțelor corosive, cum ar fi amestecuri conținînd Cl_2, HCl etc. coloane din teflon și chiar detectoare din teflon cu fir de Volfram [18, 19]. S-a folosit o coloană de 2 m lungime cu diametru interior de 6 mm, avînd următoarea umplutură: 25% TCP depus pe Viopor 25/90 cu granulația de 0,2—0,4 mm, un copolimer

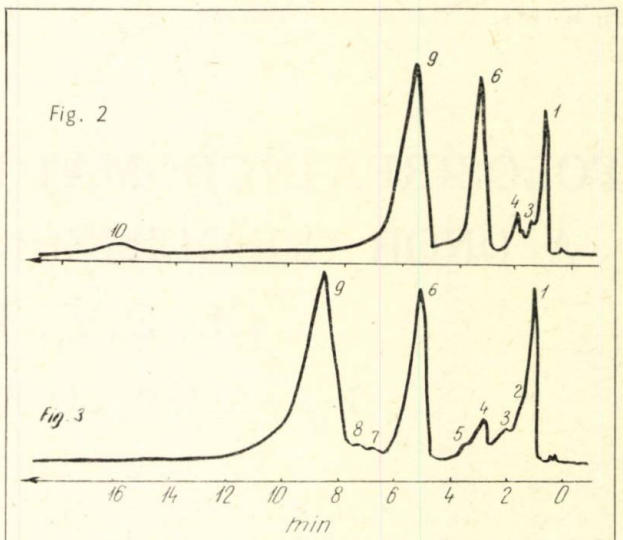


Fig. 2. Cromatogramele ClDME-ului brut obținute cu Viopor 25/90 (0,2—0,4 mm) imprennat cu TCP:
1 — CH_2O; *3* — neidentificat; *4* — CH_3OH; *6* — $CH_3OCH_2OCH_3$; *9* — ClDME; *10* — neidentificat.

CONDIȚII DE LUCRU:

Lungimea coloanei — 2 m; concentrația fazei staționare — 25%; temperatura — 105°C; debit H_2 — 100 ml/min; viteza hîrtiei — 600 mm/h; cantitatea injectată — 26 μl.

Fig. 3. Cromatogramele ClDME-ului brut obținute cu Viopor 25/90 (0,2—0,4 mm) impregnat cu TCP:
1 — CH_2O; *2* — HCl; *3* — neidentificat; *4* — CH_3OH; *5* — neidentificat. *6* — $CH_3OCH_2OCH_3$; *7* și *8* — neioentificat; *9* — ClDME; *10* — neidentificat.

CONDIȚII DE LUCRU:

Lungimea coloanei — 2 m; concentrația fazei staționare — 15%; temperatura — 100°C; debit H_2 — 100 ml/min; viteza hîrtiei — 600 mm/h; cantitatea injectată — 25 μl.

stiren — DVB avînd un înalt grad de reticulare și o suprafață specifică de 158 m^2/g [17]. Temperatura de lucru: 105°C; debit hidrogen: 100 ml/min; presiunea hidrogenului: 0,5 at. Cromatograma obținută în aceste condiții pentru ClDME brut este prezentată în figura 2.

La identificarea vîrfurilor cromatografice s-a aplicat mai întîi metoda adaosului de substanțe cunoscute, presupuse a fi prezente în amestecul de reacție. În felul acesta s-a identificat metanolul (vîrful 4) și metilolul (vîrful 6). S-a constatat că vîrful 1 poate să aparțină atît formaldehidei, cît și acidului clorhidric. Formaldehida s-a pus în evidență la ieșire din detector, mai întîi după miros, apoi printr-o reacție colorimetrică a soluției obținute la barbotarea gazului purtător în apă. Cu fenilhidrazină, formează fenilhidrazonă, care în prezența fericianurii de potasiu dă o colorație roșie [20]. Pentru punerea în evidență a acidului clorhidric s-a folosit o metodă simplă, dar foarte sigură, care de altfel poate servi la detectarea tuturor combinațiilor halogenate separate din amestecuri prin cromatografie de gaze [21]: De la ștuțul de ieșire din detector, hidrogenul se conduce la o duză și se aprinde; în flacără se montează o sîrmă subțire de cupru; prezența unui derivat halogenat este indicată de colorația verde a flăcării. În cazul de față flacăra s-a colorat slab verde la partea descendentă a vîrfului 1 și s-a colorat foarte puternic la vîrful 9 aparținînd componentului principal ClDME.

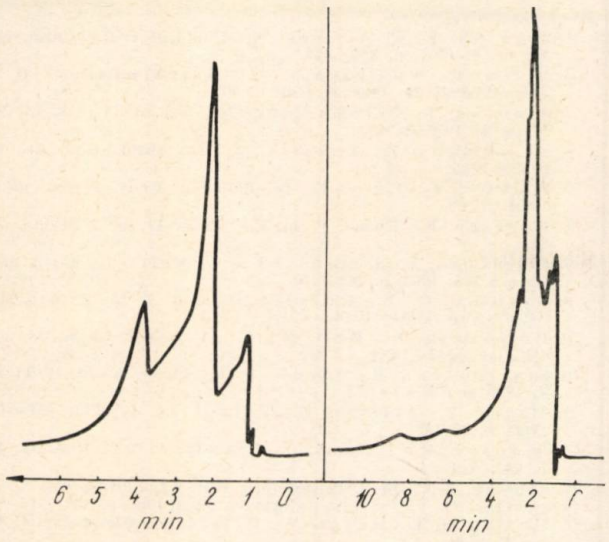


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. Cromatogramele ClDME-ului brut obținute cu suporți anorganici impregnați cu TCP.

CONDIȚII DE LUCRU:
Lungimea coloanei — 2 m; umplutura — Sterchamol (0,2 — 0,3 mm); impregnat cu 15% TCP; temperatura — 105°C; debit H_2 — 60 ml/min; viteza hîrtiei — 1 200 mm/h.

Fig. 5. Cromatogramele ClDME-ului brut cu suporți anorganici impregnați cu TCP.

CONDIȚII DE LUCRU:
Lungimea coloanei — 2 m; umplutura — Celite C_{22} spălat cu HCl (0,2—0,3 mm) impregnat cu 15% TCP; temperatura — 105°C; debit H_2 — 50 ml/min; viteza hîrtiei — 600 mm/h.

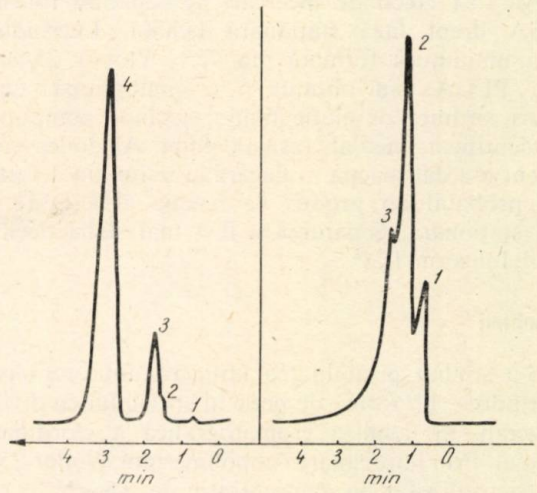


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. Metilal tehnic:
1 — CH_2O; *2* — H_2O; *3* — CH_3OH; *4* — $CH_3OCH_2OCH_3$

CONDIȚII DE LUCRU:
Lungimea coloanei — 2 m; concentrația fazei staționare — 25%; temperatura — 105°C; debit H_2 — 100 ml/min; viteza hîrtiei — 600 mm/h; cantitatea injectată — 26 µl.

Fig. 7. Formol:
1 — CH_2O; *2* — H_2O; *3* — CH_3OH.

CONDIȚII DE LUCRU:
Lungimea coloanei — 2 m; concentrația fazei staționare — 25%; temperatura 105°C; debit H_2 — 100 ml/min; viteza hîrtiei — 600 mm/h; cantitatea injectată — 26 µl.

O colorație slab verde s-a putut observa deja înaintea apariției vîrfului 9 în coada vîrfului 6; se datorește probabil unui alt derivat halogenat prezent în concentrație foarte mică.

Pe lîngă analiza cromatografică s-au efectuat și determinări de clor la amestecul de analizat. Printr-o variantă a metodei Schoniger pentru lichide puternic volatile și instabile [22] s-a dozat clorul total. Prin hidroliza în soluție de hidrat de sodiu și retitrarea excesului de hidrat cu acid clorhidric s-a dozat clorul hidrolizabil. Diferențele între cele două determinări au fost foarte mici și de ordinul de mărime al erorilor obținute la probe paralele. De aici rezultă că impuritățile conținînd clor nehidrolizabil în moleculă sînt absente sau prezente numai în urme fără interes practic.

Pentru a studia contribuția fazei staționare cît și a suportului la separarea amestecului de analizat s-au preparat umpluturi de coloană cu grade diferite de impregnare cu TCP ale copolimerilor. Figura 3 redă separarea ClDME brut pe o coloană cu 15% TCP. Față de cromatograma din figura 2 (cu 25% TCP) se constată un număr sporit de impurități separate, cît și o creștere a timpilor de reținere. Această creștere însă nu are loc în egală măsură la toți componenții amestecului, ceea ce explică tocmai apariția în cromatogramă a unor noi impurități. Prin micșorarea în continuare a gradului de impregnare separarea nu se îmbunătățește, în schimb se măresc timpii de reținere pentru metilal și ClDME, iar vîrfurile lor devin mai late și ușor asimetrice. Pe de altă parte se obțin pe coloane cu concentrații foarte mari de TCP (exemplu 35%) cromatograme cu vîrfuri perfecte, însă impuritățile de concentrație mică nu se separă, fiind „înghițite" de componenții prezenți în concentrație mare.

Rezultatele experimentale demonstrează participarea activă a copolimerului la fenomenul de separare, deosebindu-se astfel net de suporturile obișnuite, care îndeplinesc numai rolul de suport al fazei staționare lichide. Datorită structurii sale poroase copolimerul acționează ca atare ca fază staționară, fiind însă un gel în stare uscată, are tendința de a se imbiba cu componenții mai puțin polari din amestecul de analizat, făcînd ca vîrfurile cromatografice ale acestora să fie late și cu volum mare de reținere. Prin impregnare cu TCP în concentrație suficient de mare această tendință este diminuată. Copolimerul impregnat apare ca o umplutură constituită din suport inert pe care s-au depus două faze staționare diferite ale căror caracteristici de separare se îmbină.

Capacitatea de separare a copolimerului poate fi scoasă în evidență și comparîndu-l cu suporturile anorganice obișnuite. Figurile 4, și 5 reprezintă cromatogramele obținute cu suporturile Sterchamol, respectiv Celite C_{22} spălat cu HCl, care au fost impregnate cu cîte 15% TCP.

Umpluturile pe bază de copolimer impregnat cu TCP nu sînt adecvate pentru separări de amestecuri conținînd apă. Vîrful de apă prezintă o coadă pronunțată și în plus nu se separă bine de metanol. Figurile 6 și 7 ilustrează aceste dezavantaje. Asimetria vîrfului de apă se datorește tricrezilfosfatului și poate fi explicată prin tendința sa la hidroliză, dove-

dită de faptul că se constată un slab miros de crezol la ieşire din detector cînd se injectează numai apă.

Au fost efectuate încercări de separare folosind PEGA drept fază staţionară lichidă. Lucrîndu-se cu o umplutură formată din 75% Viopor 25/90 şi 25% PEGA, s-a obţinut o cromatogramă cu 4 vîrfuri, ordinea de eluţie fiind: metanol, component neindentificat, metilal, formaldehidă. Al doilea component n-a dat reacţia în flacăra la ieşire din detector, este probabil un produs de reacţie al ClDME cu faza staţionară. Separarea a fost mai slabă decît în cazul folosirii TCP.

Concluzii

S-a studiat posibilitatea utilizării unui copolimer înalt poros sub formă de perle al stirenului cu divinilbenzenul în analiza cromatografică a clordimetileterului. Prin impregnarea copolimerului Viopor 25/90 cu tricrezilfosfat în concentraţii de 15—25% s-au obţinut umpluturi de coloană care au permis separarea componenţilor principali din clordimetileter brut: formaldehidă + acid clorhidric, metanol, metilal, clordimetileter. Prin variaţia gradului de impregnare, cît şi prin comparare cu suporturi anorganice s-a putut dovedi că Viopor 25/90 nu îndeplineşte numai rolul de suport al fazei staţionare, ci constituie însuşi o fază staţionară de mare capacitate de separare.

Bibliografie

1. Jura ka, F., Metějiček, A., Dufka, O. În: Chem. prům. **17**, nr. 8, 1967, p. 436–439.
2. Virin, L., Buşinskaia, L., Giagaţpanian, R. În: Zavodsk. Lab. **29**, 1963, p. 1 301–1 302.
3. Ivanova, I., Palamarciuc, N., Siavţillo, S. În: Plast. Massî **4**, 1965, p. 65.
4. Sorocikina, R., Lazaris, A. În: analit. Him. **21**, 1966, p. 248–250.
5. Pichler, A., Levy, G. În: Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 1 802–1 805.
6. Popescu, R., Tomi, P. În: Rev. Chim., **17**, nr. 5, 1966, p. 304–306.
7. Smolkova, E., Kolouškova, V., Feltl, L., În: Z. analyt. Chemie **202**, 1964, p. 262–272.
8. Sokolov, D. N., Golovatenko, R. T. În: Zavodsk. Lab., **31**, 1965, p. 1 321–1 324.
9. Bombaugh, K., Bull, W. C. În: Analyt. Chem., **34**, nr. 9, 1962, p. 1 237–1 241.
10. Staszewscki, R., Janak, J. În: Chem. Analit. (Warszawa), **7**, 1962, p. 1 073–1 082.
11. Minin, V., Zisman, D., Faidel, G. În: Plast. Massî **10**, 1966, p. 53–55.
12. Sidorov, R., Hvostikova, A. În: J. Prikl. Him. **39**, 1966, p. 942–944.
13. Moore, J. C. În: J. Polymer Sci., Part. **A2**, 1964, p. 835.
14. Hollis, O. L. În: Analyt. Chem **38**, nr. 2, 1966, p. 309–316.
15. Hollis, O. L., Hayes, W. V. În: J. Gas Chromatog. **4**, 1966, p. 235–239.
16. Cimil, V. D., Soştenko, I. În: J. Analyt. Him. **20**, 1965, p. 1 122–1 124.
17. Knall, H., Gros, I. În: Materiale Plast., în curs de apariţie... (Simpozion „Sinteza, analiza şi utilizarea schimbătorilor de ioni", Or. Victoria, 1967).
18. Ruthren, D. M., Kenney, C. N. În: Analyst **91**, nr. 1, 1966, p. 603–606.
19. Obermiller, E., Charlier, G. În: Analyst. Chem. **39**, 1967, p. 396–397.
20. Schryver, S. B., Wood, C. C. În: Analyst **45**, 1920, p. 164–170.
21. Chovin, P., Lebbe, J., Moureu, H. În: J. Chromatog., (Amsterdam) **6**, 1961, p. 363–365.
22. Bieling, H., Wagenknecht, W. În: Z. analyt. Chemie, **203**, 1964, p. 348–352.

Index informaţii din întreprinderile chimice

ARFO — Tg. Mureş
Hirtie fotografică ARFO-tip, 6, 361
Chimigaz-Mediaş
Noul laborator de chimie şi fizică, 9, 559
Cercetări piroliză, 9, 497
Sinteza etanolaminelor, 10, 567
Colorom-Codlea
Instalaţie acid H, 1, 53
Betanaftol, 6, 426
Combinatul chimic-Borzeşti
Pilot obţinere glicerină, 2, 119; 3, 152
Acetilenă din carbid pentru tricloretilenă, 3, 156
Ridicare punct de solidificare detoxan, 3, 156
Electroliza, 4, 236
Extinderi capacitate, 5, 297
Instalaţie de clorură de metil (foto), 6, 318
Noi produse fitofarmaceutice, 6, 361
Detox, 10, 9, 589
Combinatul chimic-Craiova
Instalaţia de acetilenă (foto), 2, 104
Vedere generală, 3, Coperte (foto), 4, Coperta I
Instalaţia amoniac (foto) 4, 211
Combinatul chimic din Tîrnăveni
Bicromat de sodiu, 2, 119; 4, 236
Oxid de zinc, 2, 119
Combinatul chimic-Victoria
Instalaţia de metanol (foto), 5, 343
Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice-Oraşul Gh. Gheorghiu-Dej
Îmbunătăţire calitate fenol şi acetonă, 2, 116
Vedere generală (foto), 7, 382
Spor producţie fenol şi acetonă, 8, 559
Combinatul de îngrăşăminte cu azot-Tg. Mureş
Raţionalizări şi modernizări, 3, 152
Hala compresoare (foto), 3, 171
Turn de răcire tiraj forţat, 5, 267
Vedere generală (foto), 7, 403
Combinatul de îngrăşăminte chimice-Turnu Măgurele
Vedere instalaţie cracare amoniac (foto) — 1, C1
Vedere parţială (foto), 2, 77
Vedere parţială (foto), 7, Coperta I
Combinatul de îngrăşăminte chimice-Piatra Neamţ
Fabrica de amoniac (foto), 7, 386, 9, 512
Combinatul petrochimic-Piteşti
Ierbicid selectiv, 2, 119; 3, 152
Neutralizare ape reziduale, 7, 426
Combinatul petrochimic-Ploieşti
Utilizare butan-butenă la butadienă, 3, 156
Fabrica de fenol şi acetonă 6, 36; 9, 559 (foto) 8, Coperta I
Fabrica de medicamente Terapia-Cluj
economii realizate, 4, 236
Fabrica de antibiotice-Iaşi
Vedere (foto, 6, Coperta I
Fabrica de tananţi-Piteşti
Instalaţie furfurol, 1, 53
Industria chimico-farmaceutică
Noi medicamente 4, 236
„Sinteza" — fabrică chimică-Oradea
Insecticide organo-fosforice, 2, 116
Instalaţie spălare CO_2 (foto), 2, 235
„Transilvania" — fabrică de lacuri şi pigmenţi-Oradea
Secţia pigmenţi, 3, 152
Uzina de alumină-Oradea
Sulfoaluminat de calciu, 4, 236
Mărirea capacităţii, 5, 297
Gospodărire ape industriale, 6, 361
Nou cuptor calcinare alumină, 7, 426
Uzina de aluminiu-Slatina
Vedere generală, 3, Coperta I
Spor producţie aluminiu, 2, 119
Uzina de anvelope-Danubiana
Camera de comandă a liniei de impregnare-calandrare (foto), 5, 253; 8, 438.
Uzina chimică-Piteşti
Linie nouă de fabricaţie negru de fum, 1, 53; 5, 297.
Uzina chimică-Rîşnov
Vedere parţială (foto), 2, 81
Uzina de utilaj chimic-Grivita Roşie
Noi utilaje chimice (foto), 5, 255
Aspecte (foto), 9, 525
Uzina chimico-metalurgică-Copşa Mică
Fabricarea sulfatului de zinc, 6, 36;
Uzina de îngrăşăminte chimice-Valea Călugărească
Degresant, 4, 236
Secţia de hexametafosfat, 8, 458
Uzina de produse sodice-Govora
Vedere generală (foto), 2, Coperta I dezvoltare, 4, 197
Instalaţie mărită sodă calcinată, 9, 559
Uzina de produse sodice-Ocna Mureş
Dezvoltare, 4, 197
Uzinele Icechim-Dudeşti
Aspecte (foto), 7, 414
Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric-Năvodari
Fluorură de aluminiu, 4, 236
Dezvoltare producţie, 7, 426
Uzinele 9 Mai
Filtru rotativ sulfat tribazic (foto), 3, 139

SCURTE COMUNICĂRI

I. Rizescu şi M. Sterescu: **Un nou aparat pentru studiul stabilităţii medicamentelor în condiţii neizoterme**

Timpul de păstrare al unui medicament sub acţiunea căldurii se poate studia izoterm prin stocarea acestuia la temperatura camerei sau la temperaturi mai ridicate.

În ultimii ani s-au propus pentru studiul stabilităţii produselor medicamentoase metode rapide, în condiţii neizoterme, folosind etuve cu temperatura programată după o lege de variaţie liniară.

Autorii au conceput un aparat care permite obţinerea unor legi de variaţie arbitrare oricît de complicate. Simultan cu acţiunea temperaturii se poate studia şi acţiunea umidităţii sau a energiei luminoase. Aparatul permite să se lucreze şi în atmosferă inertă la o presiune pînă la maximum 10 at.

Aparatul se compune din următoarele două părţi principale:

— etuva izolată termic;

— instalaţia de control şi reglare automată a temperaturii.

Etuva izolată termic (fig. 1) are un volum mic (1—3 l), pentru a realiza inerţia termică mică.

Etuva propriu-zisă *1* este prevăzută cu o manta de răcire *2*, două rezistenţe pentru încălzire de puteri variabile *8* şi *9*, ştuţuri de intrare şi ieşire pentru gazul în care se execută analiza *14* şi *18*, un filtru de culoare *13* şi o lampă *11*. Vizoarele *5* din cuarţ permit intrarea luminii în etuvă şi supravegherea operaţiei de îmbătrînire artificială.

Ca aparat de control al temperaturii se

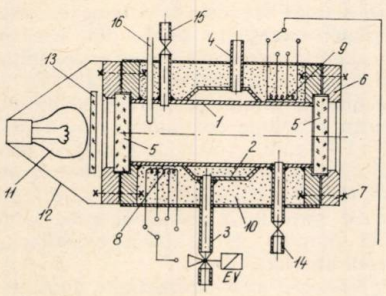


Fig. 1.

foloseşte un compensator electronic automat.

Pe hîrtia înregistratoare se trasează curba de variaţie a temperaturii (fig. 2 sau fig. 3). Pentru reglare a fost preferat modul de trasare din figura 2. Partea din stînga curbei se înnegreşte cu o vopsea grafitată. Pe acul indicator se montează fie trei fotocelule, fie trei contacte elastice (fig. 1, 2, şi 3).

În cazul utilizării fotodiodelor, în spatele hîrtiei înregistratoare se prevede o fantă luminată pe toată lăţimea benzii de lucru. Pentru amplificarea semnalului luminos se foloseşte un releu tranzistorizat (fig. 4). În cazul cînd contactul se face pe stratul de vopsea grafitată, se poate utiliza releul din figura 5. La stabilirea contactului *K*, tranzistorul T_1 se blochează, fapt care duce la deschiderea tranzistorului T_2 şi anclanşarea releului *Rl*.

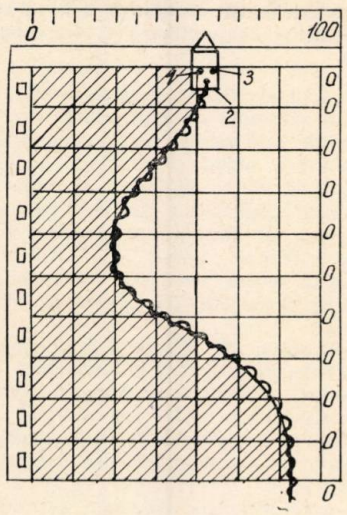


Fig. 2.

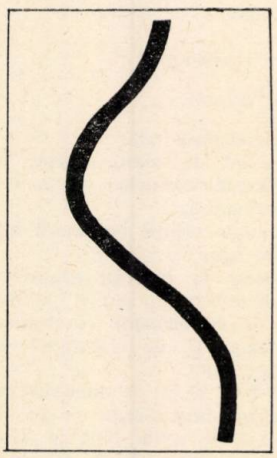


Fig. 3.

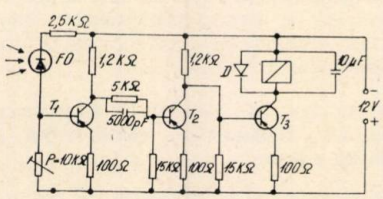


Fig. 4.

Instalaţia de execuţie a comenzilor respectă schema din figura 6. Cînd contactul 3 iese din zona înnegrită, cuplează contactorul CR_1 prin contactele $1RT_3$, $1\ RT_1$ şi $1\ RT_2$. Cînd toate contactele se află în zona înnegrită, cuplează CR_2, care dă tensiune rezistenţei R_2 de putere mai mare decît rezistenţa R_1. Dacă toate contactele ies din zona înnegrită, cuplează electroventilul *EV*, care trimite lichidul

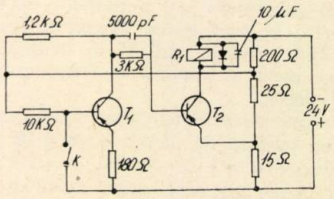


Fig. 5.

de răcire în mantaua etuvei. Lampa *L* poate fi cu descărcări în gaze, şi în acest caz comutatorul K_4 se află pe poziţia 1, sau cu incandescenţă, şi în acest caz K_4 se află pe poziţia 2.

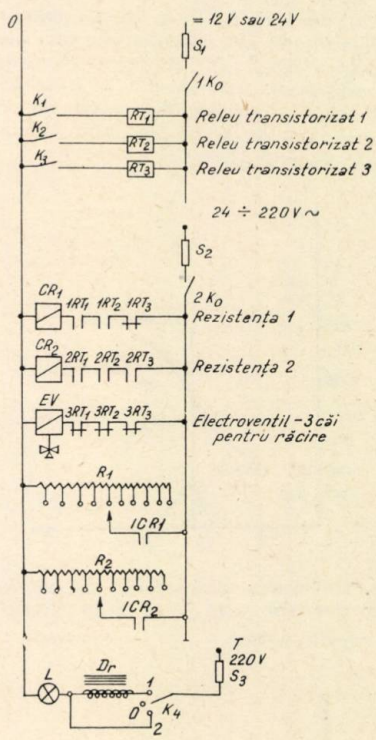


Fig. 6.

Concluzii

Aparatul propus de autori permite realizarea unor legi complicate de variaţie a temperaturii. De asemenea permite studiul stabilităţii medicamentelor, în condiţii de acţiune simultană a temperaturii, umidităţii, luminii, şi al unor gaze, în condiţii de presiune dorite; aparatul poate fi folosit şi pentru îmbătrînirea artificială a pieselor electronice.

Prin utilizarea acestui aparat se vor putea efectua studii complexe de stabilitate într-un timp mai scurt decît cel necesitat de alte aparate similare.

Maria Medianu, A. Moldovan, Ana Mătărîngă: **Contribuţii la dozarea cicloserinei**

Pentru dozarea acestui antibiotic (*D*-4-amino-3-izoxazolidona) s-au preconizat metode fotocolorimetrice [1 şi 2], spectrofotometrice [3 şi 4] şi de titrare în mediu neapos [5]. Dozarea în mediu neapos este cea mai convenabilă pentru efectuarea controlului curent.

Tehnica preconizată prevede solubilizarea substanţei sau a pulberii de comprimate în acid acetic glacial şi titrarea cu acid percloric 0,1 N în acid acetic, în prezenţa indicatorului cristal-violet în acid acetic.

În urma experimentărilor s-a stabilit următoarea tehnică de lucru: circa 0,10 g de substanţă activă se dizolvă în 15 ml de acid acetic glacial; după dizolvare se adaugă 30 ml de dioxan şi 4 picături de indicator galben de metanil 1% în metanol şi se titrează cu acid percloric 0,1 N în dioxan, de la galben la roşu-violet.

1 ml de acid percloric 0,1 N corespunde la 0,01021 g de cicloserină.

Ca solvent, sistemul acid acetic glacial-dioxan a dat cele mai bune rezultate, raportul optim fiind cel indicat în tehnica de lucru. Ca soluţie titrantă s-a folosit acidul percloric 0,1 N în dioxan, datorită căruia virajul indicatorului este mai bine urmărit vizual, iar atingerea punctului de echivalenţă este însoţită de o valoare mai mare a incrementului maxim de potenţial faţă de acidul percloric în acid acetic (figurile 1 şi 2).

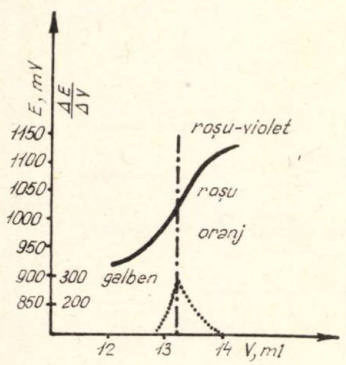


Fig. 1. Titrarea cicloserinei cu control potenţiometric (acid percloric în dioxan):
— curba integrală; ... curba diferenţială.

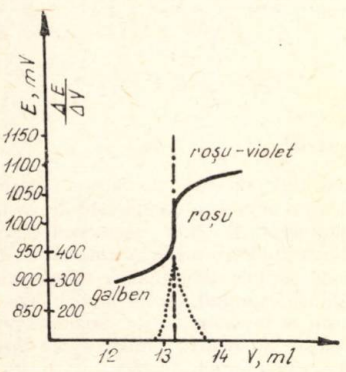


Fig. 2. Titrarea cicloserinei cu control potenţiometric (acid percloric în acid acetic):
— curba integrală; .. curba diferenţială.

Verificarea s-a făcut potenţiometric, folosind electrozi de platină şi calomel.

1. Jones, L. R. În: Anal. Chem., 1956, p. 39.
2. Karţeva, V. D. În: Antibiotiki, nr. 4, 1965, p. 305.
3. Farmacopeea britanică, 1963, p. 220.
4. Woodside, J. M. În: J. Am. Pharm. Assoc., nr. 12, 1957, p. 729.
5. Safranik, L. — Ceskoslov. În: Farm., nr. 2, 1958, p. 76.

Domnica Popescu, Rodica Schneider, M. Vaeni: **Contribuţii la determinarea cantitativă a N-(4'-sulfamylphenyl)-butansulfam-1,4, din comprimate**

N-(4'-sulfamylphenyl)-butansulfamă- 1,4 este o substanţă cu acţiune anticonvulsivantă de 4—5 ori mai activă decît difenilhidantoină, avînd şi avantajul că este lipsită de efecte hipnotice şi sedative. Produsul condiţionat (comprimate) este cunoscut sub denumirile: Ospolot, Sulthiame, Trolone, Elisal, 10248 R.P. Din punct de vedere chimic este benzensulfonamidă-*p*-(tetrahydro-2H, 1,2-thiazon-2-Y1)-dioxid.

Ţinînd seama de caracterul acid conferit substanţei de gruparea sulfonamidică din moleculă, proprietate ce poate fi evidenţiată mai bine în mediu neapos, autorii au elaborat un procedeu de determinare cantitativă a N-(4'-sulfamylphenil)- butansulfamei-1,4.

Din experimentările efectuate a rezultat că se obţin bune rezultate folosind dimetilformamida şi piridina ca solvenţi. Ca indicatori, cei mai adecvaţi au fost galbenul de alizarină. Ca titrant s-a folosit metoxidul de sodiu.

Partea experimentală

Reactivii necesari:

— dimetilformamidă;
— metoxid de sodiu soluţie 0,1 N;
— galben de alezarină soluţie 0,1% în dimetilformamidă;
— azoviolet soluţie benzenică saturată.

Modul de lucru:

Se cîntăresc la balanţa analitică circa 0,20 g de substanţă sau o cantitate de pulbere de comprimate corespunzătoare acestei cantităţi de substanţă, într-un flacon de titrare.

Se dizolvă în 30 ml de dimetilformamidă în prealabil neutralizată şi se titrează cu metoxid de sodiu pînă la viraj (în cazul azovioletului, de la roşu-violet la albastru, iar pentru galbenul de alezarină, de la galben la roz-violet).

1 ml de metoxid de sodiu 0,1 N corespunde la 0,02904 g de $C_{10}H_{14}N_2O_4S_2$.

Erorile nu depăşesc limitele admise pentru substanţă şi pentru comprimate, fiind pentru substanţă de $\pm 0{,}17\%$, iar pentru comprimate $\pm 1{,}13\%$.

Cristina Mandravel, Melania Guţul: **Determinarea colorimetrică a acidului selenios**

Acidul selenios dă o reacţie de culoare cu pirolul, reacţie folosită pentru prima oară pentru identificarea unor mici cantităţi de acid selenios de către R. Berg şi M. Teitelbaum [1].

Pornind de la datele autorilor menţionaţi, în această lucrare se urmăreşte stabilirea parametrilor adecvaţi pentru determinarea colorimetrică a acidului selenios.

Din cercetările iniţiale privind proporţiile optime între reactanţi şi influenţa diferiţilor electroliţi introduşi în mediul de reacţie asupra duratei de apariţie şi maturizare a culorii s-au stabilit următoarele: Dacă mediul de reacţie conţine numai acid selenios şi pirol, pentru apariţia unei culori sînt necesare concentraţii de pirol echivalente cu cele de acid selenios (ceea ce nu este de dorit, deoarece pirolul este un reactiv destul de dificil de obţinut şi păstrat), iar culoarea variază în timp de la galben spre albastru şi apoi spre brun (spre sfîrşitul reacţiei, care în aceste condiţii are loc după 2—3 zile, apărînd nişte floculate negre, caracteristice polimerizării pirolului).

Dacă în mediul de reacţie se adaugă acid fosforic concentrat, cantităţile de pirol necesare sînt mai mici, iar apariţia culorii este rapidă, îndeosebi la concentraţii mari de acid selenios (10^{-2}, 10^{-3} M). (După datele din literatură [1], sensibilitatea în aceste condiţii corespunde valorii de 1: 500.000.) În comparaţie cu alte reacţii folosite pentru determinarea acidului selenios cum este metoda cu codeină a lui Dragendorf [2]), avantajul acestei reacţii constă în faptul că determinarea nu este deranjată de prezenţa unor cantităţi mai mari de Fe^{III}; s-a constatat că acesta are chiar o acţiune catalitică, micşorînd extrem de mult timpul de apariţie şi maturizare a coloraţiei, în special cînd se lucrează cu concentraţii mari de acid selenios. Pentru a avea însă durate apropiate de maturizare a coloraţiei în întreg domeniul de concentraţii de acid selenios cercetat, nu s-a trecut şi la adăugarea unor cantităţi de $FeCl_3$ în mediul de reacţie, cu scopul de a stabili o metodică mai generală pentru analiza colorimetrică. Anionii care fac parte din aceeaşi grupă analitică cu anionul selenit nu deranjează reacţia sa cu pirolul.

Pentru analiza colorimetrică, în lucrare s-a utilizat colorimetrul de marcă sovietică KOL-52, construit pe principiul egalării a două fascicule luminoase pe calea variaţiei intensităţii unuia din fascicule cu ajutorul unei pene fotometrice. Iniţial s-a ridicat caracteristica spectrală (fig. 1) cu ajutorul setului de filtre al aparatului pentru o soluţie conţinînd: 5 ml H_3PO_4 d = 1,70 g/ml, produs de U.C.B. — p.a.; 0,5 ml soluţie H_2SeO_3 10^{-3} M (preparată din H_2SeO_3, cristalizat, p.a.) şi 0,3 ml, soluţie pirol 0,1% în acool etilic (obţinută pornind de la pirol bidistilat şi alcool absolut).

Măsurătorile au fost executate după metoda penei drepte.

Ridicarea caracteristicii spectrale a fost precedată de o serie de determinări la aceeaşi soluţie, din care s-a obţinut dependenţa densitate optică — timp pentru fiecare filtru al colorimetrului şi s-au selectat valorile densităţii optice pentru acelaşi interval de timp, 30 min (de la adăugarea reactivilor), care corespunde stadiului de atingere a maximului de densitate optică (verificat ca fiind valabil şi pentru alte concentraţii).

Pe baza curbei din figura 1 s-a ales filtrul de lucru F_9, cu următoarele caracteristici: lungimea de undă efectivă = 465 mμ, constanta de pană (adică variaţia densităţii optice la 1 cm lungime) = 0,191. S-a procedat apoi la ridicarea curbei de etalonare (fig. 2), folosind următoarele concentraţii de acid selenios: 10^{-5}, 10^{-4},

$2{,}5.10^{-4}$, $7{,}5.10^{-4}$, 10^{-3}M. S-a lucrat la temperatura de 23°C; *p*H-ul soluţiilor corespundea valorii 1,58 ± 0,06.

Tehnica de lucru propusă a fost următoarea: Într-un pahar Berzelius se adaugă consecutiv, cu pipete adecvate, 5 ml acid H_3PO_4 d = 1,70, 0,5 ml din soluţia necunoscută de H_2SeO_3 şi 0,3 ml soluţie 0,1% pirol în alcool etilic. După 30 min de la adăugarea reactivilor se toarnă o parte din această soluţie în cuva colorimetrului şi se colorimetrează, respectînd condiţiile

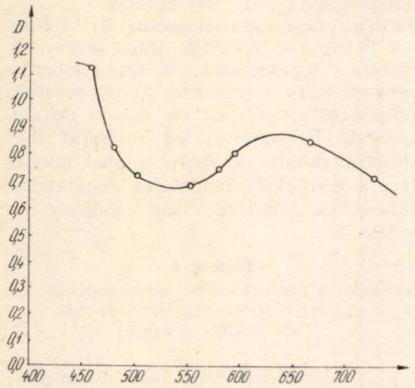


Fig. 1. Dependenţa: densitate optică (*D*) — lungimea de undă (m μ) pentru soluţia de lucru, la 30 min după adăugarea reactivilor.

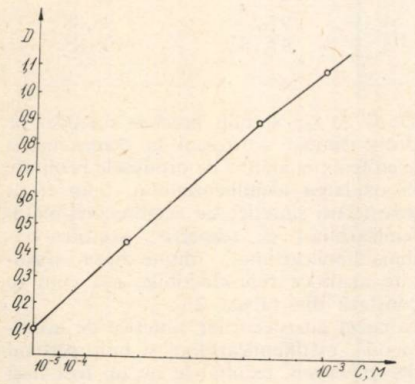
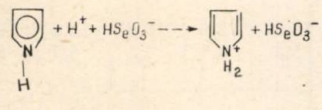


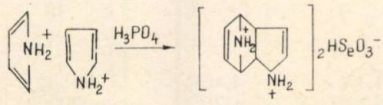
Fig. 2. Dependenţa: densitate optică (*D*) — concentraţie (exprimată molar). Condiţii: filtrul F_9; t = 30 min după adăugarea reactivilor, temperatura de lucru 23°C.

de la construirea curbei de etalonare, adică utilizînd metoda penei drepte şi filtrul F_9. Citirea de pe tamburul colorimetrului se înmulţeşte cu constanta de pană a filtrului şi mărimea obţinută a extincţiei permite, după interpolarea pe curba de etalonare, aflarea concentraţiei. Interacţiunea responsabilă de apariţia coloraţiei albastre în acest sistem ar putea fi explicată ţinînd seama de proprietăţile slab bazice ale pirolului şi de tendinţa sa spre polimerizare în mediu acid [3,4]. Astfel se poate considera că primele etape ale acestui proces complex de interacţie să cuprindă:

1. Dispariţia caracterului aromatic al pirolului la formarea sării cu acidul selenios:



2. O dimerizare prin sinteză dien a cationului pirolului:



Nestabilitatea sărurilor de acest tip ale pirolului se datoreşte tendinţei spre rezinificare şi transformare într-un compus de compoziţie aproximativ corespunzătoare unui trimer, transformare care decurge cu atît mai rapid, cu cît mediul de reacţie se caracterizează printr-un *p*H mai mic. În cazul de faţă, pentru un *p*H al soluţiilor de lucru corespunzător valorii de 1,58, primele floculate negre de pirol polimerizat apar după un timp de 2 1/2—3 ore.

Concluzie

În lucrare se stabilesc parametrii adecvaţi pentru determinarea colorimetrică a acidului selenios pe baza reacţiei de culoare cu pirolul.

1. Berg, R. şi Teitelbaum, M. Mikrochem. În: Emich. Festchr., 23, 1930, p. 6.
2. Dragendorf, C. şi Schmidt, I. În: Archiv d. Pharm., 252, 1924, p. 161.
3. Hückel, E. În: Z. Phys., 70, 1931, p. 20.
4. Neniţescu, C. D. Chimie organică, ed. 4, vol. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1958, p. 580.

Sanda Popescu şi M. Papagheorge:

Determinarea spectrofotometrică a cobaltului din catalizatorii de molibden-cobalt-aluminiu*

Recuperarea cobaltului din catalizatorii uzaţi implică o metodă de determinare a cobaltului rapidă şi precisă din aceste materiale, precum şi din produsele intermediare obţinute în tehnologia respectivă. Alegerea metodei prezintă unele dificultăţi din cauza separării dificile a cobaltului de molibden şi aluminiu aflaţi în cantitate mare, precum şi de fier, cupru, nichel, mangan, crom şi magneziu, care impurifică pe parcurs catalizatorii.

În produsele de analizat, rapoartele cobalt-element au fost de cel mult:

Co: Mo = 1:60; Co: Al = 1:40;

Co: Fe = 1:10 şi Co: Ni; Co: Cu;

Co: Mn; Co: Cr; Co: Mg = 1:5.

Sarea nitrozo-*R* (acid 1-nitrozo-2-hidroxinaftalensulfonic) formează cu Co^{3+} un compus roşu-portocaliu stabil în acid azotic, în care compuşii de Ni şi Cu se descompun, ceea ce permite determinarea a 0,002—0,05 mg Co/ml prin fotometrare la 525 mμ, deoarece se înlătură practic influenţa coloraţiei verde-galben a excesului de reactiv. Formarea complexului prezintă însă dezavantajul că este stînjenită de prezenţa fierului şi manganului. Din cauza aceasta, pentru separarea Fe şi Mn se foloseşte în mod curent precipitarea cu acid rubeanic, sau extracţia Co în soluţie de ditizonă cu CCl_4, la *p*H = = 8—9 în prezenţa ionului citric. Se separă astfel Co de Fe şi Cr, iar după distrugerea ditizonaţilor cu H_2SO_4 şi $HClO_4$ se va extrage Co în acid azotic [1—2].

Pentru faptul că aceste separări prealabile sînt dificile şi prezintă posibilităţi de erori, s-a studiat aplicarea metodei care foloseşte dietilditiocarbamatul de sodiu [3], acesta formînd cu majoritatea cationilor, săruri complexe interne, uşor solubile în dizolvanţi organici. Alte studii [4] precizează însă, că numai cîţiva carbamaţi sînt intens coloraţi (Cu, Fe, Co, Mn) restul fiind incolori sau foarte slab coloraţi în galben.

În domeniul de *p*H 4—11 cobaltul precipită cantitativ cu reactivul cupral sub forma unui precipitat cenuşiu-verde, solubil în acetat de etil sau acetat de butil, formînd o soluţie de culoare verde care prezintă un maxim pronunţat la 323 m μ. BODE [5] arată că există şi un maxim mai mic, la 650 m μ. Unii autori propun pentru operativitate să se fotometreze la lungimea de undă de 410 m μ [6], care permite să se execute măsurători în condiţii foarte bune. Legea LAMBERT-BEER se respectă la concentraţii de cobalt cuprinse între 20 şi 200 μg la 25 ml dizolvant, metoda fiind aplicată la determinarea spectrofotometrică a Co din oţeluri [6] şi a urmelor de Co din Ni şi sărurile lui [7].

Principiul metodei

Elementele trivalente ce reacţionează cu cupralul se complexează cu acid pirocatechin-3,5-disulfonic, iar după precipitarea cobaltului, cuprului, nichelului şi manganului cu cupral şi extragerea lor în acetat de butil, faza organică se spală cu o soluţie foarte diluată de clorură mercurică. Cu, Ni şi Mg sînt deplasaţi din dizolvantul organic de ionul H^{2+}, care formează un carbamat incolor.

Reactivii folosiţi:

— Tiron (acid pirocatechin 3,5-disulfonic) soluţie 2% în apă;
— cupral (dietilditiocarbamat de sodiu) soluţie 5% în apă;
— hidroxid de amoniu 1:2 în apă;
— acid clorhidric 1:3 în apă;
— acetat de butil;
— alcool etilic;
— clorură mercurică 0,05% în apă.

Modul de lucru

O cotă parte din soluţia provenită de la dezagregarea catalizatorului sau din soluţiile provenite de la tratarea catalizatorilor în procesul tehnologic de recuperarea cobaltului, se introduce într-o pîlnie de separare de 100 ml, se completează la 25 ml, cu apă distilată şi se aduce *p*H-ul cu HCl, sau hidroxid de amoniu la 5. Se adaugă 5 ml Tiron şi 5 ml cupral şi apoi 20 ml acetat de butil. Se agită energic timp de 30 s. În cazul în care pe pereţii pîlniei înainte de extracţie se depune tironat de fier se spală cu cîţiva ml alcool etilic. După separarea fazei apoase se spală stratul organic cu porţiuni de 25 ml clorură mercurică, pînă cînd faza apoasă rămîne complet limpede. Acetatul de butil ce conţine dietilditiocarbamatul de cobalt se introduce într-un balon cotat de 25 ml şi se aduce la semn cu acetat de butil.

* Lucrare prezentată în cadrul celei de a III-a consfătuire pe ţară a chimiştilor analişti „Automatizarea în chimia analitică", 24—25 mai, 1968.

Tabela 1

Nr. crt.	Natura probei	I	II	III
1	Reziduu catalizator	4,47	4,46%	4,48%
2	Reziduu catalizator	6,70%	6,76%	6,80%
3	Reziduu catalizator	0,47%	0,55%	0,58%
4	Reziduu catalizator	0,076%	0,070%	0,080%
5	Reziduu catalizator	0,384%	0,390%	0,381%
6	Reziduu catalizator	0,461%	0,55%	0,468%
7	Soluţie sulfurică	1,84 g/l	1,80 g/l	1,88 g/l
8	Soluţie sulfurică	2,80 g/l	2,72 g/l	2,86 g/l
9	Soluţie sulfurică	0,0221 g/l	0,0250 g/l	0,0250 g/l
10	Soluţie sulfurică	0,0920 g/l	0,090 g/l	0,0920 g/l
11	Soluţie azotică	0,546 g/l	0,556 g/l	0,540 g/l
12	Soluţie amoniacală	4,60 g/l	4,68 g/l	4,62 g/l

Se fotometrează la 410 mμ faţă de acetat de butil. Curba de etalonare se construieşte în aceleaşi condiţii în domeniul 20—200 μg Co/25 ml; culoarea este stabilă 30 de ore.
Pe diverse produse de analizat s-au obţinut rezultatele redate în tabela 1.

Concluzii

Se propune o metodă de determinare spectrofotometrică a cobaltului din catalizatorii de Mo-Co-Al ce conţin ca impurităţi Ni, Co, Mg. Cr, Mg.
Metoda foloseşte ca reactiv cupralul, interferenţa fiind eliminată prin blocarea elementelor trivalente cu tiron şi prin deplasarea elementelor care formează compuşi coloraţi cu cupralul de către ionul de mercur bivalent.
Metoda este foarte rapidă, determinarea propriu-zisă durînd în medie 8 min.

1. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
2. Snell, F. D. şi Snell, C. T. Colorimetric Methods of Analysis, D. Van Nostrand Company, New York, 1949.
3. Delepine, M. În: Bull. Soc. Chim. France nr. 3—4, 1908, p. 652.
4. Callan, T. şi Henderson, J. A. R. În: Analyst, **54**, 1929, p. 650.
5. Bode, H. În: Z. Anal. Chem., **144**, 1955, p. 165.
6. Pribil, R., Jenik, J. şi Kobrova, M. În: Chem. Listy, **46**, 1952, p. 603.
7. Pribil, R., Jenik, J. şi Kobrova M. În: Chem. Listy, **47**, 1952, p. 842.

Cristina, Scodigor, Magdalena Albu, Lucreţia Popa:

Determinarea potenţiometrică a substanţelor carbonilice în prezenţa hidroperoxidului de izopropilbenzen

În procesul de oxidare a etilbenzenului rezultă ca produs principal hidroperoxid de etilbenzen, iar ca produse secundare acetofenonă şi metilfenilcarbinol.
Oxidarea etilbenzenului constituie prima fază şi în procesul de obţinere concomitentă a oxipropilenei şi stirenului produşi ce prezintă o deosebită importanţă în industria chimică. Şi la sinteza fenolului se obţin compuşi carbonilici ca produşi secundari: acetona, acetofenona, care trebuie determinate alături de dimetilfenilcarbinol, hidroperoxid de izopropilbenzen, substanţe care influenţează negativ calitatea fenolului.

În literatura de specialitate se prezintă o serie de metode pentru determinarea grupării carbonil, fiecare metodă avînd limitele ei de aplicabilitate, în funcţie de compusul carbonilic care trebuie determinat, cît şi de compuşii care îl însoţesc [1].
Datele bibliografice nu dau însă nici o indicaţie asupra sistemului format din alchilbenzen, hidroperoxid de alchilbenzen, carbinol şi substanţa carbonilică respectivă.
Dacă se încearcă dozarea acetofenonei pure prin metoda oximării în prezenţa indicatorului albastru de bromfenol, atît în soluţie apoasă cît şi în soluţie alcoolică, nu se obţine un viraj net la titrare, ci o gamă foarte largă de nuanţe, de la verde gălbui la roşu-albăstrui [2, 3], astfel încît punctul final al titrării nu poate fi determinat cu exactitate. Din această cauză eroarea determinărilor în probe paralele este cuprinsă între 5 şi 10%, date care nu pot fi admise din punct de vedere analitic.
Conform datelor din literatură, grupările carbonilice se dozează potenţiometric la pH de 3,7, titrînd cu o soluţie de NaOH n/10, acidul clorhidric eliberat din reacţia de oximare a carbonilului cu clorhidrat de hidroxilamină, titrarea efectuîndu-se după un timp de reacţie de 45 minute cu agitare intermitentă. Reacţia are loc la temperatura camerei după schema:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2NOH \cdot HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C = N{-}OH + H_2O + HCl.$$

Metoda menţionată a fost aplicată la determinarea purităţii acetofenonei şi s-au obţinut rezultate reproductibile lucrîndu-se la temperatura camerei, numai după o agitare de 100 minute.
Pentru micşorarea timpului de agitare s-a încercat o corelaţie între timpul de agitare şi temperatură. În urma încercărilor efectuate s-a stabilit că temperatura optimă este de 50°C, iar durata de agitare de 20 minute; s-a micşorat deci simţitor durata de lucru a unei analize fără a fi afectată exactitatea rezultatelor. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

REPRODUCTIBILITATEA ANALIZELOR DE ACETOFENONĂ TEHNICĂ ŞI P.A. PE PROBE SIMPLE

Probe	Acetofenonă tehnică % (97,28%)	Acetofenonă p.a. % (98,8%)
1	97,3	98,8
2	97,25	98,82
3	97,3	98,79
4	97,2	98,88
5	97,18	98,85

După ce s-a stabilit precizia metodei pe probe simple s-a trecut la determinarea acetofenonei alături de produsele rezultate la oxidarea alchilbenzenului. S-au făcut amestecuri sintetice de acetofenonă-metilfenilcarbinol şi, respectiv, acetofenonă-dimetilfenilcarbinol, obţinîndu-se rezultate analitice reproductibile, aşa cum se constată din tabela 2.
În cazul amestecurilor sintetice de acetofenonă, metilfenilcarbinol şi hidroperoxid de etilbenzen, rezultatele nu au fost însă concludente, (v. tabela 3) deoarece hidro-

Tabela 2

DETERMINĂRI DE ACETOFENONĂ ÎN AMESTECURI SINTETICE CU CARBINOL

Probe paralele	Acetofenonă în metilfenilcarbinol, %		Acetofenonă în dimetilfenilcarbinol %	
	test 1,35%	text 3,5%	test 0,9%	test 0,4%
1	1,33	3,46	0,82	0,38
2	1,32	3,4	0,89	0,39
3	1,34	3,42	0,91	0,41
4	1,36	3,38	0,88	0,37
5	1,33	3,45	0,92	0,4

Tabela 3

DETERMINAREA ACETOFENONEI ÎN AMESTEC CU METILFENILCARBINOL ŞI HIDROPEROXID DE ETILBENZEN

Probe	Concentraţia iniţială în acetofenonă, %	Numărul determinărilor succesive						
		1	2	3	4	5	6	7
1	10,5	11,3	11,2	12,3	12,6	10,3	12,2	10,74
2	5,5	7,2	8,5	5,3	6,4	7,8	5,7	6,2

peroxidul de etilbenzen nu reacţionează stoichiometric în condiţiile de lucru de mai sus cu clorhidratul de hidroxilamina. Pentru rezolvarea problemei s-a procedat la hidrogenarea cantitativă a hidroperoxidului de alchilbenzen la carbinoli pe catalizatori de paladium. Carbinolii se determină prin metoda cunoscută, iar în prezenţa lor acetofenona se poate determina cu mare precizie. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 4.

Tabela 4

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ACETOFENONEI ÎN PRODUSUL REZULTAT DUPĂ HIDROGENAREA HIDROPEROXIDULUI DE ALCHILBENZEN

Acetofenonă, %			
Proba I	Proba II	Proba III	Proba IV
4,62	6,88	3,46	0,49
4,6	6,9	3,4	0,52
4,57	6,79	3,38	0,5
4,65	6,85	3,42	0,54

Această metodă s-a mai aplicat şi la determinarea aldehidei paratoluice, produs secundar obţinut de la oxidarea paraxilenului, deoarece celelalte metode folosite nu au dat rezultate satisfăcătoare, din cauza interferenţei compuşilor care însoţeau aldehida paratoluică; acid tereftalic, acid, ester, alcoolparatoluic, paraxilen, etc. După cum rezultă din tabela 5 rezultatele obţinute atît pe produsul pur cît şi pe amestecuri sintetice s-au încadrat în limitele admise ale erorilor analitice.

Tabela 5

CONCENTRAŢIA ALDEHIDEI PARATOLUICE ÎN AMESTECURI SINTETICE

Probe	p-xilen, %	Aldehide, %		Acid, %	Ester, %
		luat	găsit		
1	99,46	0,2	0,209	0,11	0,23
2	99,48	0,1	0,108	0,26	0,25
3	98,5	0,5	0,515	0,75	0,25
4	97,75	0,75	0,75	1,00	0,5

Concluzii

1. S-a stabilit o corelaţie între temperatura de lucru şi agitare, care reduce de cinci ori timpul necesar unei analize de determinare a substanţelor carbonilice.
2. S-a extins metoda de determinare potenţiometrică a substanţelor carbonilice la un sistem ce conţine şi hidroperoxid de etilbenzen.
3. S-a aplicat metoda respectivă şi la determinarea carbonilicelor din sistemul ce rezultă de la oxidarea paraxilenului.
4. Precizia metodei este de $\pm$ 0,3%.

1. Siddney Siggia. „Quantitative Organic Analysis" (Functional Grops), Third edition, New-York, London, 1963 p. 73—79, 662—667.
2. Houben, Weyl, Methoden der organischen Chemie George Thieme Verlag Stuttgart, ediţia a IV-a, II, 1953 p. 459.
3. Albert, F., Greff, C. „Analiza Chimico-organică", Editura tehnică, Bucureşti, 1962, p. 224.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ PENTRU ÎNREGISTRĂRI

Hîrtia fotosensibilă pentru înregistrări produsă la Combinatul chimic din Tîrnăveni are caracteristici sensitometrice speciale, obţinute prin aplicarea unui strat fotosensibil pe bază de bromură de argint pe un suport alb de hîrtie baritată. La acest combinat se fabrică mai multe sorturi de hîrtie folosite în cercetări tehnice la înregistrarea oscilogramelor, sensitogramelor, polarogramelor, precum şi în cardiologie pentru executarea electrocardiogramelor. Aceste sorturi sînt denumite în comerţ AFRO-GRAF-BS-2, pentru seismograme: AFRO-GRAF-BO-3, pentru oscilograme şi AFRO-GRAF-BE-2, pentru electrocardiograme.

Hîrtia fotosensibilă pentru înregistrări este sensibilizată optic şi are un grad de contrast ridicat. Ea are stratul fotosensibil, uniform aplicat, iar suprafaţa netedă, fără încreţituri, impurităţi sau alte defecte care ar dăuna calităţii înregistrărilor.

PRODUSE CHIMICE DE CALITATE SUPERIOARĂ

Colectivul fabricii de acid acetic din cadrul Combinatului chimic de la Craiova, unitate al cărei volum de producţie întrece cu 12% nivelul prevăzut în proiect, a înregistrat succese remarcabile şi în privinţa calităţii. Conţinutul de acid acetic în fabricatul respectiv a ajuns la 99,6—99,7 procente, faţă de 98,5 cît prevăd normele, situîndu-se printre cele mai pure produse de acest tip obţinute în industria chimică. Rezultate asemănătoare s-au înregistrat şi la fabrica de butanol. Astfel, butanolul realizat la Craiova are o aciditate de numai 0,05%, faţă de 0,02 cît prevăd normele, iar intervalul de distilare a scăzut cu o treime.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Tendințele de perspectivă în proiectarea instalațiilor petrochimice constituie o preocupare recentă a unor mari firme de engineering din străinătate ca urmare a creșterii rapide a capacităților de producție, a instalațiilor unitare în ultimii ani și a problemelor pe care aceste creșteri le-au generat.

Creșterea capacității de producție a principalelor instalații petrochimice este în ultima analiză determinată de influența acestei mărimi asupra prețului de cost al produsului realizat în instalația respectivă. Astfel, practica a dovedit că în cazul amoniacului, de exemplu, cheltuielile de industrializare realizate într-o instalație de 100 000 t/an se reduc la jumătate într-o instalație cu o capacitate de 350 000 t/an. Fenomene similare s-au confirmat și în ceea ce privește scăderea cheltuielilor de industrializare în fabricarea etilenei, unde acestea s-au redus la jumătate prin creșterea capacității de producție de la 50 000 t/an la 300 000 t/an. Ca urmare a acestor evidente avantaje în perioada 1960—1968 capacitatea medie a unora dintre principalele instalații petrochimice a crescut după cum urmează:

— la amoniac de la 100 000 la 350 000 t/an;
— la etilenă de la 50 000 la 350 000 t/an;
— la uree de la 90 000 la 350 000 t/an.

Trebuie subliniat faptul că în paralel cu acest proces s-au înregistrat și îmbunătățiri de ordin tehnologic, care au contribuit, de asemenea, la reducerea prețului de cost. Astfel, pentru a limita exemplificarea numai la cele trei produse este de menționat faptul că în instalațiile de amoniac s-au introdus compresoare centrifugale în locul celor reciproce, s-au realizat catalizatori de conversie pentru temperaturi mai joase, s-au îmbunătățit scruberele și s-a realizat o integrare superioară a căldurii. Pentru obținerea etilenei, s-au îmbunătățit condițiile de piroliză și tehnica separării gazelor rezultate, asigurîndu-se în același timp o flexibilitate mai mare în ceea ce privește baza de materii prime. În instalațiile de uree s-au adus simplificări în proces, s-au creat condiții pentru control îmbunătățit al proceselor de coroziune și s-au adus îmbunătățiri în soluțiile constructive ale utilajelor cheie.

Cu toate avantajele pe care le prezintă, realizarea unor instalații cu capacități din ce în ce mai mari implică rezolvarea unor probleme importante legate de aprovizionarea cu materii prime, de costul transportului acestora și al produselor rezultate pînă la consumator, precum și de posibilitățile de desfacere ale produselor. În general, noile instalații gigant sînt pe cît posibil integrate pe aceeași platformă industrială, cu instalațiile consumatoare ale produselor rezultate din primele pentru ca efectul economic scontat inițial să devină o realitate. Un studiu recent efectuat asupra patru din cele mai mari complexe petrochimice, realizate în ultimii ani în Europa și în S.U.A., duce la concluzia că noile instalații gigant nu pot fi realizate independent, ci numai simultan și pe aceeași platformă cu principalii consumatori, care așa cum rezultă din tabela 1 sînt destul de numeroși, și care contribuie în mod inerent la creșterea substanțială a efortului de investiții inițial, și așa mărit ca efect al creșterii capacității de producție a instalațiilor de bază.

Din această tabelă reiese în mod evident complexitatea problemelor ce rezultă cu prilejul realizării unor instalații petrochimice de capacități mari. Astfel, în cadrul complexului A, pentru realizarea unei pirolize cu o capacitate de producție de 200 000 t/an a fost necesară realizarea simultană a încă 22 de instalații consumatoare, pentru a căror produse trebuie asigurată desfacerea în condițiile preconizate inițial.

Această concentrare a unui număr foarte mare de instalații, în cadrul unei aceleiași platforme industriale, ridică probleme deosebite atît în ceea ce privește alegerea amplasamentului, cît și în ceea ce privește asigurarea cu utilități. În general, la unele platforme industriale apare economică generarea de aburi și de energie electrică pe platforma proprie.

Tabela 1

Complexul	Produse de bază	Capacitate de producție, t/an	Număr de instalații consumatoare
A	Etilenă	200 000	22
	Stiren	100 000	5
	Propilenoxid	30 000	5
	Etilenoxid	60 000	8
B	Etilenă	135 000	16
	Propilenă	110 000	9
	Ciclohexan	200 000	4
C	Etilenă	110 000	2
	Propilenă	205 000	14
D	Etilenă	425 000	10
	Propilenă	240 000	5
	Benzen	80 000	3

O altă problemă generată de noile instalații este cea a mărimii utilajelor și echipamentelor. Deși, o serie de experți apreciază că în acest domeniu posibilitățile tehnice actuale nu sînt încă epuizate decît în cazuri limitate cum sînt, de exemplu, capacitățile vaselor emailate, există o preocupare susținută în depășirea barierelor actuale prin folosirea unor soluții tehnice noi care să permită ca la capacități și mai mari investițiile să fie și mai economice. Astfel, la puteri de peste 20 000 CP la care electromotoarele nu mai sînt competitive, datorită sarcinilor mari la pornire, se preconizează utilizarea pe scară tot mai largă a turbinelor cu aburi, care din punct de vedere funcțional pot avea puteri practic nelimitate.

Prin soluții tehnice noi se apreciază că se va îmbunătăți efectul economic actual al reducerii investiției specifice și a cheltuielilor de industrializare în funcție de creșterea capacității, efect ce cunoaște în prezent sub cel de-al doilea aspect un optim după care nu mai apare tot atît de interesant. Astfel, pentru a fi mai explicit, este oportun a arăta că în cazul amoniacului, de exemplu, în timp ce între capacitățile de 100 000 t/an și 350 000 t/an cheltuielile de industrializare scad la jumătate, între 350 000 și 500 000 t/an, aceste cheltuieli scad abia numai cu cîteva procente, așa încît în prezent capacitatea optimă apare a fi de 350 000 t/an, capacități mai mari neapărînd deosebit de atractive. În cazul etilenei scăderea cheltuielilor de industrializare pentru instalații de 500 000 t/an față de instalațiile de 300 000 t/an reprezintă 15% din reducerea cheltuielilor de industrializare realizată la capacități de 300 000 t/an față de instalațiile de 50 000 t/an.

În cadrul noilor complexe petrochimice au apărut concepții noi și în ceea ce privește centralizarea controlului fabricației. La vechile instalații dotate cu aparatele de măsură și control, o realizare pentru fiecare instalație în parte separat și uneori chiar pe secții. În noile complexe se manifestă tendința realizării unui singur punct de control centralizat, dotat cu calculatoare electronice. În această situație distanțele foarte mari dintre amplasamentul utilajului și cabina de control face neeconomică transmiterea parametrilor instalației și a comenzilor de reglare prin cabluri. Ca urmare, s-a trecut la comunicații prin radio atît a măsurătorilor, cît și a transmiterii comenzilor de reglare. În același sistem se realizează și comunicațiile dintre personalul din secții, și postul central de control, abandonîndu-se

rețelele telefonice. Exemple de acest gen au apărut în ultimul an tot mai frecvente atît în exploatarea instalațiilor, cît și în montajul acestora.
La noile proporții ale instalațiilor de capacități mari au apărut în mod inerent aspecte noi în ceea ce privește securitatea funcționării instalațiilor, a prevenirii exploziilor și incendiilor și a posibilităților de stingere a acestora ținînd seama de debitele uriașe de gaze combustibile ce sînt vehiculate prin astfel de instalații. De asemenea au apărut probleme noi în domeniul depozitării produselor, a poluării atmosferei, a tratării apelor reziduale, a combaterii zgomotului industrial și a amplasării instalațiilor în complexe cît mai economice atît din punct de vedere al lungimii rețelelor exterioare a căror secțiuni sînt într-o continuă creștere, cît și a suprafeței terenului ocupat de astfel de complexe industriale. Este de semnalat, de asemenea, problema rețelelor de transport pentru aprovizionarea unor astfel de complexe și desfacerea producției. În acest domeniu soluțiile adoptate nu sînt unitare recurgîndu-se după caz la transportul pe conducte, transportul feroviar și rutier, precum și transportul de apă, acesta din urmă fiind preferat ori de cîte ori este posibil.
În țările industrializate din vestul Europei, ca urmare a efortului uriaș de investiții necesare realizării unor asemenea complexe industriale se manifestă tot mai mult tendința concentrării capitalurilor într-un număr tot mai redus de concerne, care se asociază sub forma unor noi societăți menite să realizeze, să pună în funcțiune și să exploateze astfel de complexe industriale.

Ingineria chimică a devenit în cele cinci decenii de existență o adevărată știință. Ea s-a născut în S.U.A. pornindu-se de la premiza că un inginer chimist nu trebuie să fie un chimist care să înțeleagă mecanica și nici un mecanic care să înțeleagă chimia, ci un specialist care să dispună de cunoștințele necesare transpunerii în industrie a unor metode de obținere a produselor bazate pe transformări fizice și chimice a materiilor prime folosite.
Vreme îndelungată ingineria chimică a trebuit să se limiteze la folosirea analogiilor care există la scară moleculară între diversele procedee elaborate, pentru a putea clasifica și controla un număr mare de operații fundamentale aplicate industrial. Nefolosind decît principiile termodinamicei clasice, ingineria chimică nu se ocupa pînă în anii dinaintea celui de-al doilea război mondial de probleme legate de vitezele reacțiilor chimice. Contactul strîns ce s-a realizat între ingineria chimică și chimia fizică, în anii de după cel de-al doilea război mondial, a permis extinderea activității practice a acestei științe la transferul de masă, respectiv la calculul reactoarelor folosite în industria chimică. Folosirea calculatoarelor electronice cu capacitatea și viteza uriașă de care dispun în prelucrarea datelor a permis ca, pe baza unor date experimentale precise să se determine noi relații matematice între o serie de parametri care contribuie la dimensionarea funcțională a instalațiilor la un nivel calitativ superior.
Toate aceste progrese ale ingineriei chimice au făcut posibilă realizarea unor instalații de capacități foarte mari la care atît dimensionarea, cît și controlul funcționalității acestora ridică probleme deosebite.
Reglarea acestor instalații în așa mod încît la orice variație a calității materiilor prime sau a parametrilor utilităților să asigure produse finite de calitate constantă și la nivelul de producție programat, a constituit un nou pas înainte al ingineriei chimice.
Prin introducerea analizei funcționale a procedeelor, ingineria chimică a contribuit la realizarea unor progrese spectaculoase în noile instalații din industria chimică.
Ca urmare a rezultatelor obținute, toate ramurile industriale fac apel la datele științifice puse la dispoziție de ingineria chimică. Iată cîteva exemple:
— ca urmare a analizei funcționale a procedeelor posibile și a experienței acumulate, prepararea zincului se face prin tratarea minereurilor complexe în furnale înalte din care gazele reducătoare rezultate sînt spălate la ieșire cu un circuit de plumb lichid care se saturează cu zinc și care prin decantare permite separarea zincului pur. Plumbul din minereurile complexe se acumulează în stare lichidă în creuzet, iar deasupra acestuia se depune o mată bogată în cupru și o zgură conținînd oxizii greu fuzibili ca SiO_2, CaO MgO, Al_2O_3;
— în industria siderurgică, ingineria chimică a introdus alimentarea omogenă a furnalelor cu șarje omogene din minereuri de fier, fondați și cocs cu ajutorul unei benzi transportoare, pe baza experienței cîștigate la prăjirea piritelor. Cercetările actuale sînt axate pe folosirea de oxigen pur în loc de aer cu un adaos variabil de vapori de apă și de bioxid de carbon, în vederea obținerii directe a unor oțeluri de calitate în paralel cu transformarea cocsului în gaz de sinteză, care să servească ulterior la fabricarea amoniacului.
Ingineriei chimice îi revin sarcini importante nu numai în perfecționarea proceselor tehnologice ca atare ci și în conservarea naturii adică în preîntîmpinarea poluării aerului și a apelor.

Organizarea activității de cercetare și dezvoltare în industria chimică ia în ultimul timp forme din ce în ce mai complexe datorită eforturilor materiale uriașe pe care le necesită această activitate de la inițierea ideii pînă la obținerea unor rezultate finale pozitive, respectiv pînă la industrializarea procedeului sau a produsului ce a constituit obiectul cercetării.
Înainte ca activitatea de cercetare de laborator să fie începută, în cazul produselor sau procedeelor noi este necesară efectuarea unui studiu al pieții sau mai bine zis a unor prognoze din care trebuie să rezulte cît mai concret posibil care sînt posibilitățile de utilizare ale rezultatelor cercetării și eficiența economică a acestora.
Pentru elaborarea unor astfel de lucrări preliminare pe baza cărora se poate da o orientare concretă întregii activități de cercetare, în R. D. Germană se cheltuiesc între 0,1—6% din cheltuielile afectate cercetării și dezvoltării. Astfel de lucrări elaborate pe grupe de produse sau pe un număr mai larg de tipuri de instalații constituie elementele de bază pentru determinarea liniilor de dezvoltare a industriei chimice în perspectivă.
Practica a dovedit că organizarea rațională a activității de cercetare implică elaborarea unor planuri de lungă durată. O analiză efectuată în S.U.A. cu privire la durata activității de cercetare și de dezvoltare pentru 20 de produse noi și industrializate în ultimile trei decenii a dus la concluzia că 80% din timpul consumat de la inițierea primelor studii pînă la industrializarea produselor a fost consumat de activitatea de cercetare.
Tot din această analiză a rezultat că durata medie a unui ciclu complex de activități necesare apariției pe piață a unui produs nou este de circa 10 ani atingînd minime de 4 ani și maxime de 14 ani. De exemplu, la Du Pont, au fost necesari 11 ani de la apariția ideii pînă la industrializarea nylon-ului.
Costurile cercetării și dezvoltării repartizate pe cele trei mari etape laborator, pilot, industrializare variază în R. D. Germană, între 1:3:8 și 1:7:10, iar repartiția cheltuielilor între cercetarea fundamentală (a), cercetarea aplicată în vederea obținerii unor tehnologii noi (b) și cercetarea aplicată în vederea îmbunătățirii calității produselor (c), în cadrul activității de cercetare și dezvoltare departamentală este următoarea: a = 10—20%, b = 40—60% și c = 30—40%.
Un alt indiciu interesant care caracterizează activitatea de cercetare și dezvoltare îl constituie raportul dintre costul acesteia și valoarea vînzărilor rezultate din aplicarea lor practică. În perioada inițială de apariție pe piață a noilor produse, costul cercetării și dezvoltării reprezintă pînă la 10% din valoarea anuală a vînzărilor. O dată cu creșterea producției acest cost scade treptat atingînd în medie pe ansamblul industriei chimice 1—2% din valoarea vînzărilor, indice pe care cercetătorii din R. D. Germană îl consideră valabil și pentru industria chimică a acestei țări.
În ceea ce privește efectul activității de cercetare în realizarea de noi produse, în S.U.A. se apreciază că în anul 1963, circa 14% din valoarea producției întregii industrii chimice s-a realizat cu produse neindustrializate pînă în anul 1959. Acest fenomen duce la concluzia că ritmul de dezvoltare al produselor mai vechi este foarte lent, sporurile importante de producție realizîndu-se în principal pe seama produselor noi.
În acest an se apreciază că 15% din valoarea producției industriei chimice din S.U.A. se va realiza cu ajutorul unor produse neindustrializate pînă în anul 1964.
În R. D. Germană produsele noi industrializate după anul 1959 reprezintă 2,1% din producția totală a industriei chimice. Volumul real de cercetare necesar realizării unui produs nou este uriaș. Dintr-un studiu efectuat în S.U.A. rezultă că pentru fiecare produs chimic nou ce a trecut pe poarta industrializării au fost necesare în medie circa 540 de lucrări teoretice. După examinarea acestora se aleg din ele în medie circa 98 de lucrări ce constituie variante posibile pentru faza de laborator. După parcurgerea acestor variante se aleg ca medie 8 variante pentru faza de pilot și din acestea una pentru industrializare. Deoarece în S.U.A. în anul 1963 au apărut pe piață circa 500 de produse

noi, se ajunge la concluzia că pentru realizarea acestora au fost studiate anual peste 250 000 de lucrări teoretice din care circa 50 000 de lucrări au cunoscut faza de laborator şi circa 4 000 faza experimentală (pilot sau semiindustrială — după caz). Cu toate măsurile evident complexe de pregătirea industrializării noilor produse, nu toate produsele noi industrializate reprezintă un succes comercial. Statisticile efectuate în S.U.A. au dus la concluzia că în medie numai 50% din noile produse lansate pe piaţă se bucură de cereri ce depăşesc aşteptările, restul de 50% fiind solicitate sub aşteptări. Toate aceste aspecte duc la concluzia că aşteptările nu au fost întotdeauna corecte, respectiv că studiile de cercetarea pieţii efectuate în faza iniţială a cercetării nu au luat în consideraţie toţi factorii ce intervin în lansarea pe piaţă a noilor produse.

Îmbunătăţirea continuă a studiilor de cercetare a pieţii atît din punctul de vedere al conţinutului acestora cît şi a metodelor de investigare al unor fenomene atît de complexe cum sînt:

— determinarea evoluţiei preţului de vînzare în perspectivă în funcţie de evoluţia preţului de cost şi de concurenţa internaţională, ca urmare a realizării unor procedee mai economice sau a unor capacităţi de producţie mai mari în alte ţări;

— posibilităţile de export al produsului respectiv în funcţie de conjunctura de perspectivă;

— determinarea capacităţii optime de producţie;

— recuperarea cheltuielilor legate de cercetare şi industrializarea în termene cît mai scurte;

— oportunitatea scurtării duratei de cercetare şi industrializare şi eficienţa creşterii cheltuielilor de cercetare determinată de această scurtare;

— asigurarea industrializării noului produs sau procedeu cer investiţii cît mai reduse în funcţie de amplasamentul ales, de costul transportului materiilor prime şi ale produselor finite la beneficiar, precum şi de costul utilităţilor;

— reducerea investiţiilor printr-o soluţie superioară de montaj şi construcţie a noii instalaţii şi altele, constituie o preocupare de bază a unor colective largi de specialişti de diferite specialităţi în multe ţări ce dispun de o industrie chimică dezvoltată.

În R. D. Germană această activitate de organizare superioară a planificării, cercetării şi dezvoltării a atins un grad înalt de dezvoltare şi studiile efectuate pentru dezvoltarea industriei chimice au permis reducerea duratei cercetării în medie cu trei ani pentru cinci importante instalaţii care realizate în noile condiţii vor aduce un beneficiu suplimentar total de circa 200 mil. mărci. La elaborarea acestor studii privind planificarea de lungă durată a activităţii de cercetare şi dezvoltare se folosesc pe scară largă metode matematice moderne, prelucrarea acestora efectuîndu-se cu ajutorul calculatoarelor electronice. În acest mod, se determină dezvoltările optime de perspectivă a marilor platforme ale industriei chimice din R. D. Germană şi anume Combinatul chimic de la Leuna şi Combinatul chimic Buna.

Industria chimică din R. D. Germană a cunoscut în ultimii ani o largă dezvoltare. La o populaţie de 17 mil. de locuitori, numărul de persoane care lucrează în industria chimică este de 200 000 respectiv 1,18% faţă de 0,92% în R. F. a Germaniei, 0,39% în Italia şi 0,80% în Anglia. În ceea ce priveşte valoarea anuală a producţiei industriei chimice pe cap de locuitor, în R. D. Germană în comparaţie cu alte ţări ce deţin o industrie chimică dezvoltată situaţia se prezintă în modul următor:

Ţara	Mil. locuitori	Volumul anual al producţiei industriei chimice	
		totai, mil. dolari	pe cap de locuitor, dolari
R. D. Germană	17	4 000	235
R. F. a Germaniei	59	9 000	152
Anglia	50	6 400	127
Japonia	100	6 000	60
Franţa	50	5 800	116
Italia	52	4 056	78
S.U.A.	197	40 000	203

Deşi în valoarea absolută producţia industriei chimice a R. D. Germane nu se situează pe primele locuri în lume, este de semnalat că în comparaţie cu ţările capitaliste ce deţin o industrie chimică dezvoltată, R. D. Germană ocupă primul loc în lume în ceea ce priveşte producţia de produse chimice pe cap de locuitor. După acest criteriu, dintre ţările enumerate, locul al doilea este ocupat de S.U.A., iar al treilea de R. F. a Germaniei. R. D. Germană dispune în prezent de sectoare dezvoltate de producţie pentru principalele produse chimice, ca: îngrăşăminte, materiale plastice, fibre sintetice, cauciuc sintetic, coloranţi, medicamente şi altele. Nivelul producţiei de îngrăşăminte potasice a depăşit 2 mil. t, anual, din care mai mult de jumătate este destinată exportului, iar cel de cauciuc sintetic a atins peste 100 000 t/an.

Pe ansamblul industriei chimice, dezvoltarea producţiei pe perioada 1966—1970 urmează să ducă la o creştere a producţiei cu 50%. Pentru realizarea acestui indice, industriei chimice din R. D. Germană i se acordă peste 20% din volumul total al investiţiilor acordate industriei. Printre ramurile industriei chimice care prezintă indicii cei mai mari de creştere a producţiei în actualul plan cincinal figurează fibrele sintetice cu o creştere a producţiei de 150%—de la 23 000 t/an în 1966, la 57 000 t/an în anul 1970 şi materialele plastice cu un indice de creştere a producţiei de 85%, volumul producţiei acestora urmînd să crească de la 219 000 la 405 000 t/an în aceeaşi perioadă.

Optimizarea capacităţilor de producţie ale noilor instalaţii constituie în prezent una din problemele cheie ale titularilor de investiţii din industria chimică din toată lumea, datorită concurenţei ascuţite care apare pe plan mondial în vînzarea produselor chimice, al tendinţei generale de scădere a preţului de vînzare a acestor produse de-a lungul ultimilor ani şi a posibilităţilor de realizare a unor cîştiguri importante în condiţiile acestei concurenţe, prin realizarea unor capacităţi de producţie optime. În ultimii 15 ani investiţiile din industria chimică se caracterizează printr-o creştere continuă a capacităţilor de producţie a noilor instalaţii, care în unele cazuri au crescut de 5 pînă la 10 ori. Acest fenomen este determinat de o serie de factori din care cei mai importanţi sînt următorii:

— investiţia totală (I) pentru o instalaţie nu creşte liniar, o dată cu creşterea capacităţii de producţie (C), ci după următoarea relaţie:

$$I_2 = I_1 \left(\frac{C_2}{C_1}\right)^n$$

în care n este un exponent de degresiune care variază în general între 0,4 şi 0,9 şi este în medie, pe ansamblul industriei chimice 0,6. Ca urmare a acestui fenomen, investiţia specifică şi cheltuielile de amortizare pe tona de produs scad o dată cu creşterea capacităţii;

— cheltuielile de industrializare, respectiv manopera şi uneori chiar şi consumul de utilităţi ca urmare a unei recuperări mai bune a căldurii scad cu creşterea capacităţii de producţie. Dintr-o serie de studii, efectuate de centrul de calcul al combinatului chimic de la Leuna — R. D. Germană — a rezultat, de exemplu, că prin dublarea capacităţilor de producţie ale instalaţiilor, cheltuielile de industrializare se reduc cu 10% în cazul polietilenei şi a etilenei şi cu circa 20% în cazul produselor de oxosinteză. Asemenea rezultate duc la necesitatea determinării capacităţilor optime de producţie încă de pe parcursul cercetării unor procedee pentru ca dimensionarea instalaţiilor-pilot să fie astfel gîndită încît transpunerea ulterioară în faza industrială la capacitatea optimă să nu creeze dificultăţi.

La realizarea unor instalaţii noi de capacităţi optime trebuie luaţi în considerare următorii factori principali de ordin tehnic:

— creşterea productivităţii specifice a utilajelor principale pentru ca dimensiunile acestora să nu crească proporţional cu capacitatea de producţie. În acest domeniu exemplele recente sînt destul de numeroase pentru a fi epuizate cu acest prilej. Este suficient de amintit schimbătoarele de căldură celulare ca înlocuitoare a celor cu fascicol tubular, sau catalizatorul pus recent la punct de BASF pentru oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică, care permite creşterea producţiei pe un reactor de la 5 000 la 15 000 t/an, reducîndu-se astfel cheltuielile de industrializare cu circa 11%;

— îmbunătăţirea tehnologiilor de fabricare şi montaj a utilajelor care să permită realizarea unor utilaje şi agregate cu performanţe cît mai ridicate. În acest sens, uzinele construc-

toare de utilaje se echipează cu maşini-unelte şi instalaţii care permit realizarea unor utilaje de dimensiuni şi greutăţi din ce în ce mai mari, utilaje cu greutăţi individuale de ordinul a cîteva sute de tone devenind un lucru obişnuit.

În afara acestor factori, în optimizarea capacităţilor de producţie ale noilor instalaţii mai apar şi o serie de factori economici de o importanţă deosebită, cum sînt:

— determinarea posibilităţilor de desfacere a produselor rezultate din instalaţie;

— asigurarea aprovizionării cu materiale prime necesare;

— alegerea optimă a amplasamentului atît din punct de vedere al asigurării cu utilităţi, cît şi din punct de vedere al cheltuielilor de transport, atît pentru aprovizionarea cu materiile prime necesare, cît şi pentru desfacerea produselor fabricate la consumatorii importanţi.

Este greu de afirmat care dintre cei trei factori enumeraţi ocupă ponderea cea mai mare în determinarea capacităţii optime de producţie a unei instalaţii noi, dar în studiile publicate, primul factor ocupă şi primul loc.

Studiile făcute sub denumirea de „cercetarea pieţii" au dus la concluzia că în cele mai multe cazuri necesarul de produse chimice se caracterizează printr-un proces de creştere continuă sau prin salturi de creştere mici. Or, în contradicţie totală cu acest fenomen, realizarea unei instalaţii noi de capacitate optimă prin noţiunea de capacitate optimă înţelegîndu-se în cele mai multe cazuri de capacitate cît mai mare, reprezintă în fapt un salt de capacitate de producţie uriaş, care riscă să rămînă folosită neintegral o perioadă mai mult sau mai puţin îndelungată de timp, ca urmare a creşterii lente a consumului.

Modul de lucru practicat, cu ani în urmă, de a realiza capacităţi de producţie care să fie acoperite din primul an de la punerea în funcţiune a noii instalaţii, de cererile consumatorilor, s-a dovedit a fi greşit.

Pe de altă parte a realiza o instalaţie cu o rezervă mare de capacitate, adică o instalaţie care să funcţioneze la un nivel de producţie de sub capacitatea maximă un număr însemnat de ani, reprezintă în fapt o exploatare mai puţin rentabilă decît o instalaţie mai mică care funcţionează la capacitatea maximă. Realizarea însă a unor instalaţii mai mici, care să lucreze la o capacitate maximă din primul an de funcţionare, ridică o altă problemă, şi anume riscul ca într-o perioadă de timp de numai cîţiva ani aceasta să nu mai fie competitivă şi să fie necesară dezafectarea ei înainte de a fi amortizată, datorită apariţiei unor instalaţii de capacităţi mult mai mari, care permit vînzarea produselor realizate la preţuri corespunzător mai reduse. Toate aceste aspecte relevă complexitatea factorilor de care trebuie să se ţină seama în determinarea capacităţilor optime de producţie ale instalaţiilor din industria chimică. Un grup de cercetători de la Centrul de calcul al Combinatului chimic de la Leuna — R. D. Germană — au determinat capacitatea optimă a instalaţiilor din industria chimică în funcţie de valoarea coeficientului de degresiune n al ecuaţiei de cost a investiţiei instalaţiei respective şi de creşterea anuală a consumului produşilor rezultaţi (a). Aşa cum rezultă din figura 1, pentru instalaţii ale căror ecuaţii de costuri de investiţii exponentul de degresiune variază între 0,4 şi 0,9 şi la care creşterile de necesar anual (α) pot varia între 0,05 şi 0,30 din capacitatea iniţială, capacitatea de producţie optimă K poate avea valori cuprinse între 1,5 şi 7 ori mai mari decît capacitatea de producţie iniţial estimată a acoperi necesarul din primul an de la punerea în funcţiune. Valorile ce se pot citi pe această diagramă pentru K, respectiv capacităţile de producţie optime în care se include şi o rezervă de capacitate nefolosită în primii ani de exploatare, sînt determinate în ipoteza că durata medie a instalaţiei este de 15 ani şi că investiţia se amortizează în primii cinci ani de la punerea în funcţiune. Pentru a se explica se dă următorul exemplu: cercetarea pieţii a dus la concluzia că consumul de etilenă creşte în medie cu 15% anual, iar costul instalaţiilor de piroliză realizate în ultimii ani la capacităţi de producţie

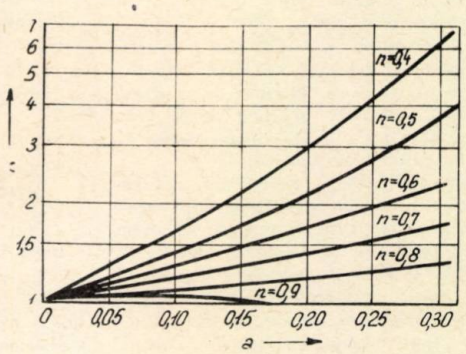


Fig. 1.

diferite, au permis să se determine valoarea exponentului de degresiune n între 0,6 şi 0,7.

Pornind de la aceste valori se constată că o nouă instalaţie pentru a avea o capacitate optimă de producţie trebuie să dispună de o capacitate de 1,3—1,5 ori mai mare, faţă de necesarul de acoperit în primul an de exploatare. Astfel, dacă balanţa de olefine dintr-o anumită ţară şi într-un anumit an indică un necesar de etilenă de 200 000 t/an, ţinînd seama de cei doi factori enumeraţi — creşterea medie anuală a necesarului şi valoarea lui n — rezultă o capacitate de producţie optimă de 250 000—300 000 t/an, chiar dacă această capacitate se va utiliza practic abia în al patrulea sau al cincilea an de exploatare.

Enumerarea aspectelor de pînă acum duce la concluzia evidentă că mărimea optimă a instalaţiilor nu este determinată numai de necesarul existent la data punerii în funcţiune a acestora ci de necesarul de perspectivă în produsele respective. O serie de experţi din străinătate studiind evoluţia capacităţilor de producţie minime, medii şi maxime ale anumitor instalaţii în funcţie de anul punerii în funcţiune al acestora, au determinat o serie de curbe şi ecuaţiile lor. Cu ajutorul acestora prin extrapolarea ei au determinat capacităţile instalaţiilor de etilenă şi de amoniac la nivelul anului 1980, ajungînd la nişte concluzii aparent utopice şi anume că astfel de instalaţii vor atinge capacităţi maxime, de circa 2 mil. t/an şi minime de 1,6 mil. t/an. Nu este mai puţin adevărat că la nivelul anului 1955 o indicaţie din care ar fi rezultat că în anul 1967 instalaţiile de amoniac ar atinge 450 000 t/an ar fi apărut tot atît de utopică.

Cauzele care au determinat aceste creşteri atît de rapide de capacităţi de producţie în ultimii 15 ani, este probabil că nu vor mai permite menţinerea în viitorul apropiat al unui ritm de creştere tot atît de susţinut. Astfel, este greu de presupus că se vor repeta la proporţii echivalente creşterile de consum de etilenă, ca urmare atît a apariţiei polietilenei de joasă şi medie presiune, cît şi ca urmare a trecerii fabricaţiei clorurii de vinil de la acetilenă la etilenă. De asemenea, este greu de presupus că dimensiunile constructive ale utilajelor pot creşte nelimitat prin punctul de vedere al realizării acestora, aşa încît ritmul de creştere al capacităţii optime, în măsura în care nu apar procedee cu totul noi care să permită realizarea lor în condiţii cu mult schimbate faţă de cele actuale, se întrevede a fi ceva mai redus în anii care urmează.

Oricum, realizarea unor capacităţi de producţie noi, la nivelul necesarului, corespunzător primului an de producţie, reprezintă o soluţie neoptimizată din punct de vedere economic.

* * *

IN R. F. A GERMANIEI, FABRICAREA ANHIDRIDEI FTALICE URMEAZĂ SĂ SE FACĂ ÎN PARTE PE BAZA UNUI NOU PROCEDEU. Există în funcţiune o instalaţie care utilizează noua tehnologie de oxidare catalitică a fracţiunei de butene, în ultima vreme obţinută în cantităţi sporite la instalaţiile de piroliză de mare capacitate. Se pare că, deşi fracţiunea respectivă conţine şi izobutene, acestea nu diminuează randamentele şi selectivitatea catalizatorului. Principalii indicatori tehnico-economici ai acestui procedeu sînt favorabili comparativ cu procedeul clasic bazat pe oxidarea catalitică a benzenului.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA OXIDULUI DE PROPENĂ PRIN OXIDAREA DIRECTĂ A PROPENEI URMEAZĂ SĂ FIE TRANSPUS ÎN SCURTĂ VREME PE SCARĂ INDUSTRIALĂ ÎN S.U.A. În prezent tehnologia experimentată la scară pilot caută să remedieze deficienţa economică

scăzută prezentată de celelalte procedee bazate pe clor și clorhidrină, prin utilizarea oxidării directe a propenei. Aceasta se realizează pe baza descompunerii unui hidroperoxid organic, care eliberează oxigenul necesar, el trecînd într-un alcool. Produsul secundar, la rîndul său, se poate comercializa ca atare, în unele cazuri, sau poate fi deshidratat pentru a produce monomerii. De fapt, schema după care se lucrează este în funcție de necesități și materiile prime disponibile.

O primă variantă o constituie sinteza hidroperoxidului de etilbenzen după metodele cunoscute, descompunerea acestuia în feniletilcarbinol, cu oxidarea simultană a propenei în oxid de propenă. Feniletilcarbinolul se deshidratează în stiren și poate fi utilizat la producția de mase plastice sau cauciuc sintectic. Pentru fiecare tonă de oxid de propenă se obțin circa 2,5 t de stiren. Pe baza acestei tehnologii se va pune în funcțiune o secție nouă la o uzină din Spania, prin extinderea unor secții existente, corespunzător unor capacități de 8 000 t/an oxid de propenă și 20 000 t/an stiren.

O altă variantă căreia se pare că i se va da o amploare mai mare prin transpunerea pe scară industrială o constituie următoarea:

Izobutanul se oxidează în fază lichidă pentru a trece în hidroperoxid de terțiar izobutil, cu obținere concomitentă de mici cantități de izobutanol. Hidroperoxidul se descompune ca și în prima variantă, oxidînd concomitent propena la oxidul de propenă trecînd în terțiar izobutanol. Pentru fiecare tonă de izobutan se obțin:

— 0,33 t oxid de propenă;
— 0,73 t terțiar de izobutanol;
— 0,75 t hidroperoxid de terțiar butil (care se consumă în reacție ca intermediar).

Cantitățile mari de stiren care se vor obține în prima variantă, depășind cu mult necesarul, fac ca să se acorde o importanță și acestei a doua variante, deși pentru fiecare tonă de oxid de propenă se obțin și aici circa 2 t de izobutanol terțiar. După cum se vede, eficiența economică a procedeului depinde de prețul de vînzare — respectiv de posibilitățile de plasare a alcoolului terțiar izobutilic. Principalele domenii de utilizare sînt:

— ca agent antifrig în benzine, unde este concurat de o serie de aditivi introduși mai demult, ca izopropanolamina și hexenglicolul;

— transformarea sa în acetat terțiar butil care se utilizează ca „apreciator de plumb" (acetat terțiar butil) în aditivarea benzinelor cu tetraalchili de plumb, micșorîndu-se cantitatea necesară a ultimului produs;

— ca agent de alchilare la fabricarea terțiarbutilfenolului, intermediar la fabricarea rășinilor poliesterice solubile:

— la fabricarea izobutenei, unde se pare că există perspective mai bune, deoarece se poate obține un monomer de înaltă puritate, necesar fabricării cauciucului sintetic butil.

Procedeul menționat se va utiliza în S.U.A. la construcția unei instalații cu o capacitate de 71 000 t/an oxid de propenă, a cărei investiție se ridică la circa 5,3 mil. lire sterline.

Informativ se prezintă un calcul al costurilor de producție pentru capacitatea de 60 000 t/an oxid de propenă:

— propenă 15 lire/t	11,40
— izobutan 10 lire/t	30,00
— utilități	22,00
— costuri exploatare, întreținere, salarii etc.	11,00
— amortizare și beneficiu (15%)	13,00
Total costuri	87,40
— reducere cu valoarea corespunzătoare izobutanolului terțiar 7 lire/t	16,20
Costuri nete de producție;	71,20 lire/t

După cum rezultă din datele menționate, valoarea de 7 lire/t acordată terțiar izobutanolului poate duce la o eficiență bună comparativ cu prețurile actuale practicate pe piață pentru oxidul de propenă pe bază de clor (75 lire/t) și izobutenă (45—50 lire/t).

NECESITĂȚILE PRODUCȚIEI DE A EFECTUA ANALIZE RAPIDE ȘI PRECISE ASUPRA UNUI VOLUM MARE DE PROBE AU DUS LA REALIZAREA UNUI „ROBOT" AUTOMAT PENTRU INDUSTRIA DE MEDICAMENTE. Rezultatele care se obțin cu acesta sînt mai precise decît cele prin metode manuale, datorită posibilității de reproducere și eliminării erorilor datorate rapidității lucrărilor.

Unul dintre aceste aparate este așa-numitul „autoanalizor", care inițial a fost folosit cu succes în biochimia clinică și apoi adaptat pentru industria de medicamente. Aparatul se compune dintr-o serie de elemente (module), fiecare dintre ele avînd o funcție bine determinată. Dispozitivul cheie îl constituie o pompă cu membrană, care permite să se amestece încontinuu probele cu reactivi. În cazul mostrelor lichide, acestea sînt plasate într-un distribuitor, care poate repartiza între 20 și 40 de probe pe oră. În cazul probelor solide, acestea sînt măcinate, dizolvate și eventual filtrate în mod automat și dirijate în diferite părți ale aparatului, pentru prelucrare. Aparatul permite să se efectueze practic toate etapele de pregătire pentru o analiză colorimetrică: incubație de microorganisme în termostat, extracție cu solvenți organici, distilare continuă și altele. După faza de pregătire, măsurările pot fi efectuate prin metode colorimetrice, fotometrie sau ultraviolet. Rezultatele obținute sînt înregistrate sub formă grafică succesiv și pot fi citite pe hîrtie.

Mai mult de 400 de analize diferite pot fi executate cu acest aparat în diverse grupe de substanțe, de exemplu: substanțe pure (acid acetilsalicilic, benzocaină etc.), antibiotice (penicilină, tetraciclină și streptomicină) și toate vitaminele hidrosolubile. Același aparat permite să se facă analize variate fie prin cuplarea unui colorimetru și a unui fotometru cu flamă, fie prin efectuarea unui tip de analize și apoi schimbarea programării modulelor care constituie linia analitică pentru alt tip de analize. Se pot efectua, de asemenea, treceri în soluție de cloroform și extracția substanțelor active urmată de determinarea spectrului în ultraviolet (pentru o anumită lungime de undă sau prin baleiaj între două lungimi de undă diferite).

Un interes deosebit prezintă acest aparat pentru lucrările de cercetare din stațiipilot. Studii de cinetică pot fi executate prin pompare continuă a unei mostre și determinarea momentului cînd unul sau altul dintre parametrii fizici, chimici sau biologici ating o valoare optimă. Un exemplu îl poate constitui punerea în funcțiune a unei instalații de penicilină, unde prin măsurarea în comun a conținutului de glucoză și penicilină se poate determina concentrația de glucoză care duce la randamentul cel mai bun de penicilină.

Cuplarea aparatului la coloane, permite să se facă în mod continuu cromatograme de enzime, aminoacizi, peptide, zaharuri etc. Cromatogramele pot fi înregistrate în cursul nopții, în mod automat, sporind gradul de utilizare.

În general, se afirmă că dotarea secțiilor de producție și a laboratoarelor cu a acest aparat sporește gradul de precizie al măsurătorilor și scurtează durata acestora, crescînd în felul acesta eficiența economică a controlului de calitate și a cercetătorilor.

GĂSIREA UNUI SUPORT CERAMIC UNIVERSAL PENTRU CATALIZATORI CONSTITUIE OBIECTUL UNUI PATENT RECENT UTILIZAT DE CĂTRE FABRICANȚII DE CATALIZATORI. Noul produs, cunoscut sub denumirea comercială de *Torvex*, este o masă ceramică din oxid de aluminiu sau mulită (silicat de aluminiu), dispusă sub formă de plăci cu structură alveolară, sub formă de „faguri de miere".

Suportul este inert față de numeroase reacții chimice, avînd și calități înalt-refractare (este stabil în aer pînă la temperaturi de 1 300—1 500°C), prezentînd o rezistență minimă la trecerea gazului.

Comparativ cu suporturile obișnuite pentru catalizatori-pastile sau inele oferă o serie de avantaje suplimentare, de exemplu, stabilitatea sa dimensională și accesul ușor al gazului la suprafață.

Torvex reprezintă rezultatul cercetărilor întreprinse în ultima vreme pentru realizarea unei mase ceramice cu pereți subțiri, rezistentă la sarcini mecanice și termice, și care să permită obținerea unui raport superior între suprafață și volum, proprietăți care îi conferă caracteristicile necesare pentru suportul catalizatorilor. Se livrează sub formă de plăci pătrate cu latura de 30 cm și grosimi cuprinse între 12 și 37 mm. Mărimea celulelor hexagonale este de 3—9 mm, măsurată între două laturi paralele.

La cerere, produsul poate fi livrat din gamma-alumină, cu suprafață specifică mare (180—200 m^2/g).

Primele încercări industriale ale noului suport au demonstrat calitățile sale superioare, după cum urmează:

În reactoarele de acid azotic, sita de metal prețios aplicată pe o placă Torvex a făcut să scadă pierderea de presiune, să crească producția de acid cu 10% și să se reducă conținutul de oxizi de azot în gazele reziduale la 30—50 ppm.

În procedeul Andrussov pentru fabricarea acidului cianhidric, adoptarea noului suport a permis creşterea vieţii catalizatorului şi obţinerea unei stabilităţi dimensionale superioare.

NECESITĂŢILE DE A PRODUCE CANTITĂŢI MEREU SPORITE DE ACID TEREFTALIC PUR PENTRU FIBRE POLIESTERICE ŞI FILME AU FĂCUT CA PE BAZA UNUI PROCEDEU REALIZAT ÎN 1955 SĂ SE PUNĂ ÎN FUNCŢIUNE CAPACITĂŢI CARE ÎNSUMEAZĂ PESTE JUMĂTATE MILION DE TONE. Procedeul prevede oxidarea directă a paraxilenului în prezenţa unui catalizator de brom. Ultima instalaţie în curs de construcţie la Anvers, care are o capacitate de 100 000 t/an, va intra în funcţiune în 1969.

REDUCEREA REZERVELOR DE SULF ŞI CREŞTEREA PREŢULUI SULFULUI AU FĂCUT CA O SERIE DE INVESTIŢII ÎN INDUSTRIA ACIDULUI SULFURIC SĂ FIE ÎNDREPTATĂ CĂTRE TEHNOLOGIILE CARE FOLOSESC CA MATERII PRIME SULFATUL DE CALCIU (GIPS, ANHIDRIT SAU SUBPRODUSE DE LA FABRICAREA ACIDULUI FOSFORIC). La Whitehaven (Anglia), pe baza unui procedeu englez, care utilizează anhidritul disponibil, funcţionează o fabrică cu o capacitate de 400 000 t/an H_2SO_4. Ultimele instalaţii intrate în funcţiune în 1967 s-au realizat folosindu-se cuptoare rotative, avînd capacitatea nominală corespunzătoar la 100 000 t/an. Capacităţii finale îi corespunde o exploatare de anhidrit de circa 13 500 t/săptămînă. Concomitent cu acidul sulfuric se obţine şi ciment prin adăugare de argilă în şarja cuptorului.

INTRODUCEREA UTILIZĂTII OXIGENULUI ÎN METALURGIA NEFEROASĂ A FĂCUT PROGRESE IMPORTANTE ÎN ULTIMA VREME, PERMIŢÎND SĂ SE OBŢINĂ AVANTAJE FAŢĂ DE TEHNOLOGIILE CLASICE. În anul 1969 se preconizează să intre în funcţiune în S.U.A. o linie de convertizoare pentru metalurgia cuprului, la care se va adopta insuflarea cu oxigen în locul aerului. Această metodă a fost adoptată pe scară pilot în Japonia pentru prelucrarea altor metale neferoase. Printre avantajele acestui procedeu se numără:

— mărirea capacităţilor existente pe baza utilajelor existente, fără investiţii importante;

— mărirea concentraţiei de SO_2 în gazele destinate fabricării acidului sulfuric;

— diminuarea poluării aerului;

— flexibilitatea suplimentară a procedeului.

În instalaţia de convertizoare, introducerea aerului cu un exces de 21% oxigen, măreşte viteza de oxidare a matei, ridicarea temperaturii făcîndu-se mai repede. Se poate să se adauge minereu brut la această fază, fără să se mai treacă prin mată. Aceasta duce la o mărire a randamentului de extracţie în cupru corespunzător unei creşteri de producţie de la 65 la 75—80 t/convertizor şi şarjă. Gazele vor avea o concentraţie de 6% faţă de 4% cît era în trecut, conţinutul de azot scăzînd corespunzător, iar producţia crescînd de la 1 400 t/zi, la 1 700 t/zi.

DIN TOTALUL INVESTIŢIILOR ALOCATE PE PLAN MONDIAL CONSTRUCŢIEI DE INSTALAŢII PENTRU ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT, O COTĂ MARE ESTE ALOCATĂ DEZVOLTĂRII PRODUCŢIEI DE UREE. Astfel, de la începutul anului 1967 pînă în prezent, s-au realizat contracte pentru construcţia a peste 60 de instalaţii de uree corespunzător unei creşteri de capacitate de cel puţin 9 mil. t/an. Aproximativ o treime din acestea se vor realiza în Europa. Corespunzător cu acest important volum de investiţii s-au făcut progrese importante şi realizarea de noi tehnologii în domeniul variantei cu reciclu paţial. Trei din acestea s-au realizat la finele anului 1965 (două dintre ele privind striparea carbamatului, iar al treilea introducea compresoarele centrifugale la recilcularea gazelor).

Un al patrulea procedeu care permitea integrarea secţiei de sinteză a ureei cu secţia de fabricarea gazului de sinteză din fabrica de amoniac, a fost anunţat în 1967.

Principala diferenţă între diferitele procedee pentru fabricarea ureii îl constituie modul în care carbamatul de amoniu intermediar se descompune în amoniac şi bioxid de carbon, care sînt recirculate la secţia de sinteză a ureei.

În procedeul cu reciclu total, descompunerea carbamatului se face priu reducerea presiunii efluentului care părăseşte reactorul. Amoniacul, bioxidul de carbon şi o parte din apă se separă de uree. Amestecul se condensează prin răcire pentru a forma carbamatul de amoniu care se reciclează la rectorul de sinteză.

— Într-un alt procedeu olandez descompunerea carbamatului se face prin stripare cu bioxid de carbon. Reacţia este înlesnită de reducerea presiunii parţiale prin bioxid de carbon, presiunea totală fiind menţinută la presiunea folosită la sinteza ureei.

— În procedeul realizat de o firmă italiană, se aplică acelaşi principiu, agentul de stripare fiind însă amoniacul. În afară de Italia, acest procedeu va fi folosit la exploatarea unei instalaţii de 100 000 t/an uree, care se va construi la Puertoelano (Spania). Striparea la presiunea totală egală cu cea utilizată la sinteza ureei, permite ca o cantitate mult mai mică de apă să fie antrenată o dată cu produsele de descompunere. Căldura de condensare a produselor de descompunere poate fi utilizată prin recuperare sub formă de abur. Pe de altă parte, prin reducerea cantităţii de apă, echilibrul reacţiei devine mai favorabil în sensul producţiei de uree aşa încît presiunea la sinteză poate fi redusă la 120—140 at. Necesarul de energie pentru reciclarea produselor de descompunere şi pentru pomparea bioxidului de carbon şi amoniacului, se reduce corespunzător. Costul energiei electrice consumate este aproximativ similar în cazul celor două procedee care aplică striparea, cota cea mai mare reprezentînd-o vehicularea bioxidului de carbon.

— Procedeul bazat pe integrarea mai strînsă a fabricii de uree cu cea de amoniac constă în absorbţia bioxidului de carbon de la secţia de gaz de sinteză a fabricii de amoniac într-o soluţie de carbamat şi amoniac, ambele provenind de la fabrica de uree. Amestecul rezultat se trece direct în reactorul de uree. Această tehnologie a fost perfectată de către o firmă japoneză.

— Procedeul care foloseşte compresorul centrifugal, denumit şi „termoprocedeul pentru uree", dezvoltat de o firmă americană, reprezintă o revedere sub aspect termodinamic a procedeelor existente în sensul recuperării la maximum a căldurii şi reducerii consumului de căldură. Compresorul centrifugal este utilizat la vehicularea bioxidului de carbon şi recircularea produselor rezultate la disocierea carbamatului. Descompunerea carbamatului se face în mai multe stadii (prin reducere de presiune) fiecare dintre ele corespunzînd treptelor intermediare ale compresorului. Amoniacul şi bioxidul de carbon rezultate la fiecare treaptă sînt comprimate adiabatic şi încălzite astfel la o temperatură superioară. Gazele cu temperatură mai ridicată, prin schimb de căldură directă cu efluentul reactorului de uree, permit o descompunere a carbamatului. Amoniacul şi bioxidul de carbon rezultate prin separare din faza lichidă, sînt comprimate în continuare la treapta superioară. Contactul dintre gaze şi efluent fiind direct, schimbul de căldură este foarte eficient. Cantitatea de carbamat descompus creşte şi în acelaşi timp necesarul de energie scade prin răcirea intermediară între treptele compresorului a gazelor.

Acest procedeu a apărut cu trei ani în urmă şi o nouă variantă îmbunătăţită a fost anunţată în 1967. Pînă în prezent nu s-a pus în funcţiune încă o instalaţie care să utilizeze această tehnologie. Pentru utilizarea compresoarelor centrifugale este necesar, ca şi în cazul instalaţiilor de amoniac, instalaţia să fie dimensionată pentru cel puţin 600 t/zi. Deşi teoretic, pentru instalaţii mai mici se pot folosi şi compresoarele cu cilindrii opuşi (reciproce), în practică se întîmpină dificultăţi cu menţinerea pereţilor cilindrului peste temperatura de condensare a carbamatului. Aceasta face ca tehnologia să nu poată fi verificată în instalaţii-pilot. Prin optimizarea parametrilor termodinamici, se poate recuperea pentru fiecare tonă de uree circa 1,4 t de abur cu presiune de 6 kg/cm². Necesarul de energie este foarte mic, mai mic de 10 kW/t de uree, deoarece compresorul centrifugal este acţionat de o turbină cu abur. Deoarece turbina necesită abur de înaltă presiune, aburul recuperat nu poate fi folosit pentru acest scop. În consecinţă, instalaţia va fi un mare consumator de abur de înaltă presiune şi un exportator de abur de medie presiune, partea economică fiind direct influenţată de vînzarea acestui subprodus. Se estimează că valoarea investiţiei pentru 200 000 t/an este apropiată de cea a instalaţiilor care folosesc celelalte procedee iar pentru 300 000 t/an, investiţia ar scădea cu 10—15%.

În tabela de mai jos se redau comparativ elementele principale ale costurilor, pentru toate cele patru procedee, la o instalație cu o capacitate de 330 000 t/an uree peletizată (în lire sterline).

		Termouree	Stripare, NH_3	Stripare, CO_2	Integrare cu fabrică, NH_3
1	Materii prime	11,5	11,5	11,4	11,5
2	Utilități	1,4	1,8	1,5	1,4
3	Manoperă, întreținere	0,6	0,7	0,8	0,8
4	Amortizare și beneficiu	0,8	0,9	1,2	1,0
	Total costuri/t	14,3	14,9	14,9	14,7

După cum se vede, principalele avantaje pretinse de procedeul „termouree" îl constituie consumul de utilități, însă acestea, la rîndul lor, sînt în funcție de prețul și cantitatea aburului de medie presiune care poate fi vîndut, cît și de posibilitățile de a avea pe platformă disponibil abur de înaltă presiune ieftin. De aici decurge necesitatea ca fabrica de termouree să fie amplasată pe o platformă integrată, în caz contrar aceste avantaje se pierd.

RADIAȚIA LASERULUI POATE FI FOLOSITĂ PENTRU A SE MĂSURA DURATA REACȚIILOR CHIMICE ULTRA-RAPIDE, FIIND SUPERIOARĂ METODEI BAZATE PE ULTRASUNETE APLICATE PÎNĂ ÎN PREZENT. Metoda permite aprecieri asupra tipurilor de reacție de ordinul 10^{-12} s, specifice mecanismelor bazate pe transfer de protoni. Se speră că noua metodă va permite, de asemenea, o analiză mai intimă a mecanismului reacțiilor inițiate de enzime.
Metoda se bazează pe efectul de dispersie a lungimii de undă laser prin trecerea sa prin mediul de reacție (efect Doppler). Se lucrează cu o singură frecvență corespunzătoare lungimii de undă de 6.328 Å, acuratețea fiind de ordinul o parte la 10 mil. A. Raza laserului este independentă de caracteristicile termodinamice ale sistemului în care are loc reacția și nu produce nici o perturbare sistemului prin care trece.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA METILCLORSILANULUI S-A REALIZAT DE CĂTRE INSTITUTUL PENTRU CHIMIE ANORGANICĂ ȘI ANALITICĂ DIN FREIBERG (R.D.G.).
Prin reacția:

$$2CH_3Cl + Si \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

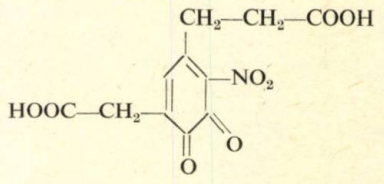
se obține un amestec compus din dimetildiclorsilan, metiltriclorsilan, trimetilclorsilan, metildiclorsilan și urme de tetraclorură de carbon și hidrocarburi. Pentru producătorii de uleiuri și cauciucuri siliconice, materia primă de bază o constituie dimetildiclorsilanul, restul componenților scăzînd eficacitatea economică a fabricării monomerului.
Noul procedeu permite ca prin metode relativ simple să crească randamentul în dimetildiclorsilan.

Reacția menționată decurge între 250—350°C cînd clorura de metil reacționează cu siliciul în prezența cuprului sau cu un aliaj Si—Cu sau Si—Fe.
Metodele obișnuite pentru a mări selectivitatea și randamentul reacției pentru DDS prevăd utilizarea unei purități avansate de Si sau utilizarea unor promotori ca Al, Sb sau clorura de zinc. Aceste metode presupun însă o scădere în economicitatea procedeului.
În noul procedeu, selectivitatea se obține prin măcinarea aliajului de siliciu într-o moară vibratoare sau cu bile, urmată de reacția sa cu clorura de metil. Într-una din probe, folosind un aliaj FeSi (96% Si) care este măcinat în prealabil într-o moară vibratoare, se obține un amestec conținînd 73% DDS și 13% MTS.

UNUL DIN PROCEDEELE EUROPENE PENTRU EXTRACȚIA AROMATELOR DIN BENZINA REFORMATĂ ȘI-A GĂSIT APLICAREA ÎNTR-O RAFINĂRIE CARE SE CONSTRUIEȘTE ÎN FRANȚA. Instalațiile care au intrat în funcțiune în cursul trimestrului III 1968 sînt amplasate în complexul petrochimic și de prelucrare a țițeiului de la Feizin-Franța.
Procedeul folosit, utilizează ca solvent selectiv, dimetilsulfoxidul. Materia primă bogată în aromate o constituie benzina — produs secundar — care se obține la piroliza fracțiunilor petroliere într-o instalație de olefine.
Capacitatea instalației este de 85 000 t/an benzen, 25 000 t/an toluen și 20 000 t/an xileni. Principalele secții de prelucrare sînt:
— Depentanizarea benzinei.
— Hidrofinarea.
— Extracția cu dimetilsulfoxid.
— Separarea și purificarea benzenului, toluenului și xilenilor.

RIDICAREA ACTIVITĂȚII BIOLOGICE A INSECTICIDELOR PRIN AMESTECURI SINERGETICE A CONSTITUIT OBIECTUL UNOR SERII DE CERCETĂRI ÎNTREPRINSE DE MAI MULTE LABORATOARE. În U.R.S.S. s-a studiat influența asupra insecticidelor de tip metilacetofos a substanțelor cu structura: $RXCH_2CH_2XC_2H_5$ unde R este un radical alchil sau aril și X — oxigen sau sulf. Prepararea lor se poate face prin reacția dintre un alcoxid sau fenoxid alcalin cu β-cloretilsulfură sau β-cloretileter la 80—90°C sau în altă variantă, prin condensarea derivaților de clorbenzen în mediu bazic cu β-oxietilsulfură sau etilenglicolmonoetileterului în prezența cuprului la 80—100°C.
Din studiile comparative întreprinse pînă în prezent rezultă că efectul sinergetic cel mai bun se obține cu substanțele de tipul 2,4-diclor — sau — 2,4,5-triclor-4-nitrofenoxidietilsulfura. Aceste substanțe prezintă avantajul că în unele cazuri pot fi recuperate din deșeurile de la fabricarea unor insecticide. Pe această linie s-au făcut cercetări pentru utilizarea unor ape reziduale cu un conținut de 24 g/l *p*-nitrofenol, prin adăugarea directă a β-cloretilsulfurii. În laborator, produsul s-a obținut în stare pură prin condensarea *p*-nitrofenolului dizolvat în NaOH cu β-cloretilsulfurii. Denumirea comercială a produsului este sinerfos.
Încercările biologice au demonstrat că amestecul sinergetic rezultat, deși prezintă o creștere a toxicității pentru insecte, în același timp este mai puțin toxic pentru om.

ÎN UNIUNEA SOVIETCĂ S-A REUȘIT CA PRIN VALORIFICAREA LIGNINEI SĂ SE OBȚINĂ UN ÎNGRĂȘĂMÎNT CU CONȚINUT RELATIV RIDICAT DE AZOT. Prin oxidarea cu acid azotic diluat timp de 6 ore a lignineii, la temperatura de circa 100°C, se obține o soluție care conține urme de nitrofenol, acid oxalic, acid succinic și acid chinono-nitropolicarbonici, ultimul constituind componentul activ care se supune prelucrării după separarea sa prin extracție cu metiletilcetonă sau acetat de etil.
Structura produsului de bază este:



Prin tratarea cu apă amoniacală s-a obținut sarea de amoniu. Soluția obținută cu o concentrație de 14—15% poate fi utilizată ca atare sau poate fi prelucrată mai departe, prin amestecare cu lignină obținîndu-se așa-zisul îngrășămînt stimulativ.
Consumul de acid azotic este de 1,5 kg acid monohidrat pe kg de lignină uscată.
În final, îngrășămîntul are un conținut de azot de 18—20% (ca substanță pură, neamestecat).
Compoziția îngrășămîntului stimulativ bazat pe lignină este următoarea:

— lignină	80—85% ;
— substanță activă	9—10% ;
— sulfat de amoniu	1—3% ;
— azotat de amoniu	1% ;
— cenușă	5—6% .

Experimentat în agricultură, îngrășămîntul stimulativ a dat următoarele sporuri de recoltă: morcovi 14—17% ; sfeclă 11—16% ; cartofi 16—30% și bumbac 26% .
Îngrășămîntul este foarte stabil și neaglomerabil.

În BRAZILIA SE VA CONSTRUI O INSTALAȚIE DE ACID SULFURIC CU O CAPACITATE DE 300 000 t/an, CARE VA FOLOSI PENTRU PRIMA DATĂ PE SCARĂ MARE PROCEDEUL CARE UTILIZEAZĂ CA MATERIE PRIMĂ fosfogipsul rezultat ca produs secundar la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă.
Simultan cu producția de acid sulfuric va rezulta și ciment. Pînă în prezent instalațiile similare au folosit ca materie primă anhidrit.

PROBLEMA ÎNDEPĂRTĂRII BIOXIDULUI DE SULF DIN GAZELE DE ARDERE DE LA MARILE TERMOCENTRALE, CU RECUPERAREA SULFULUI RESPECTIV, a găsit parțial o rezolvare prin aplicarea pe scară industrială a unui nou procedeu japonez. În acest procedeu, gazele de ardere sînt conduse într-un turn de absorție de construcție specială, bazate pe procedeul patului mobil în care se introduce agentul de absorbție care îl constituie oxidul de mangan sub formă fin dispersată și activată (circa 40 μ). În această operație, viteza gazului crește de la 13 m/s la 20 m/s, iar temperatura trebuie menținută între circa 100 și 150°C. Cantitatea de agent de absorbție folosit este de 150—250 g/m³.
În absorber, gazele conținînd SO_2 și SO_3 reacționează cu oxidul de mangan. Circa 90% din amestecul de sulfat și oxid de mangan nereacționat este separat din gaze într-un ciclon, care se returnează în absorber. Restul de 10% se recuperează în continuare într-un sistem de filtre electrice, iar din acestea sînt îndreptate într-un rezervor în care cu apă, se formează o suspensie cu circa 30% conținut de solid. Suspensia se trece în continuare într-un reactor prevăzut cu manta în care se injectează aer și amoniac. Oxidarea are loc la temperatura camerei, formîndu-se sulfatul de amoniu și regenerîndu-se oxidul de mangan.
Oxidul de mangan se separă de sulfatul de mangan prin filtrare și reciclat la absorbție, iar apele conținînd sulfatul de amoniu sînt trecute într-o instalație de concentrare și cristalizare, produsul însăcuit fiind vandabil. Amoniacul nereacționat se recuperează într-o coloană separată prin absorbție în apă.
Procedeul a fost experimentat într-o stație-pilot pe gaze rezultate din arderea unei păcuri sulfuroase (3 000—5 000 m³/h) echivalente unui grup de 1 MW. Experimentarea va continua într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de 150 000—160 000 m³/h.
Performanțele procedeului sînt următoarele:

	Intrare	Ieșire
Concentrație SO_2, %	0,13	0,013
Concentrație SO_2, %	0,001	0,000
Praf, mg/m³	150	< 60
Randament de purificare SO_2 și SO_3,%	—	98

Principalele avantaje ale acestui procedeu îl constituie faptul că nu există o pierdere mare de presiune la faza de absorbție, ceea ce înseamnă consum redus de energie. De asemenea, pentru amplasare nu se cer condiții speciale la termocentralele existente, deoarece gazele pot fi preluate imediat după, economizoare, respectiv a schimbătoarelor de căldură. Instalația poate fi realizată din oțel, carbon obișnuit, cu excepția secției de tratat suspensia. Una din problemele nerezolvate o constituie mărimea găurilor plăcii prin care se introduce aerul în coloana de regenerare.
Instalația pentru o capacitate corespunzătoare unei centrale termoelectrice de 500 MW poate fi exploatată de patru oameni, iar valoarea investiției se ridică la 6,5 mil. dolari. Circa 75% din costurile de exploatare anuale pot fi recuperate prin vînzarea sulfatului de amoniu.

★ ★ ★

Producția de îngrășăminte a Uniunii Sovietice este prevăzută a ajunge în anul 1970 la 62 mil. t față de 40 mil. t în anul 1967.
În cursul anului 1968 au fost date în folosință noi unități totalizînd 6,4 mil. t îngrășăminte, adică o creștere de 14,7%. Mai mult de jumătate din acest total se realizează în cinci mari fabrici, și anume: Novgorod, Uvarov, Gomal, (superfosfat simplu), Jambul (superfosfat dublu) și Rovno (azot). În anul 1969 sînt prevăzute noi capacități care vor însuma circa 12 mil. Amoniacul este planificat a se produce în fabrici cu o capacitate de 500 000 t/an, iar acidul sulfuric, în unități, cu o capacitate de 300 000 t.

★

În Jugoslavia în cadrul complexului de la Petisovici, a început construirea unei instalații ce va produce anual 33 000 t formaldehida soluție 37% și care va intra în funcțiune la jumătatea anului 1969.
Instalația este procurată de către o firmă franceză și va costa 500 000 lire. O dată cu darea în funcțiune, necesarul de formaldehidă va fi satisfăcut de producția internă.

★

În Ungaria la Kaposvar a fost dată în funcțiune o fabrică pentru obținerea fibrelor sintetice, echipată cu utilaj din Italia. Producția instalației este de 550 t/an.

★

În Japonia la Takasaki a fost dată în funcțiune o instalație-pilot cu o capacitate de 35 kg/h privind polimerizarea policlorurii de vinil cu butadienă, prin iradiere cu ^{60}Co. Rezultatele experimentale au arătat că produsul este net superior în comparație cu cel obținut în mod obișnuit.

★

În Italia la Porto Torres este în construcție o instalație ce va produce anual 60 000 t alchilbenzeni lineari (LAB) după procedeul SIR și care va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an.
Procedeul constă în trei faze principale, și anume: clorurarea *n*-parafinelor (C_{10}—C_{15}), alchilarea benzenului cu parafinele clorurate, utilizînd mecanismul de reacție Friedel—Crafts ($AlCl_3$ catalizator), și fracționarea amestecului în vederea obținerii alchilbenzenului linear (LAB). Randamentul de fabricație este mai mare de 85%.

★

În cursul anului 1968, vor fi date în exploatare două fabrici de acid azotic cu capacitate de 1 000 t/zi fiecare, una în Franța și alta în Republica Democrată Germană. Ambele aplică procedeul de oxidare la presiune medie și absorbție la presiune înaltă, pus la punct de firma Grande Paroisse. Randamentul de fabricație este ridicat peste 97%, avînd un consum redus de catalizator de platin. O fabrică cu o capacitate mai mică a intrat în funcțiune în Franța din anul 1967. Japonia, S.U.A. au obținut licența procesului.

★

În India la Korba și Ramagundan sînt în construcție două mari uzine care vor produce uree, folosind ca materie primă cărbunele. Acestea vor costa 69 mil. lire sterline și vor fi realizate cu ajutorul unei firme germane și a unei firme italiene. Prețul de cost al ureei fabricate în aceste două uzine va fi de 355 Rs/t.

★

În Franța la Lillebonne în apropiere de Rouen a început construirea unei mari fabrici de alcool sintetic, cu o capacitate de 100 000 t/an. Ca materie primă se va folosi etilena adusă pe conducte de la rafinăria de la Port Jerome.

★

În cadrul complexului de la Plaquamine S.U.A., se vor construi două noi secții. Prima va produce un ierbicid selectiv numit Horban, iar cealaltă, diferite insecticide. Ambele vor costa 16 mil. dolari și vor intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1969. Ca materie primă se va utiliza metanolul.

★

Firma Lurgi construiește în Kuwait la Shoba o fabrică de amoniac cu o capacitate de 1 400 t/zi și una de uree cu aceeași capacitate. Darea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1969.

★

Creșterea continuă a prețului de cost al sulfului, precum și limitarea rezervelor existente au pus problema găsirii unor noi materii prime, din care acesta să se poată recupera în condiții economice.
Desulfurarea petrolului, impusă de condițiile tehnologice, dar mai ales legată de poluarea aerului, constituie o nouă sursă de a obține sulf. Hidrodesulfu-

rarea, metoda cea mai frecventă, reduce conținutul de sulf de la 2,5 la 0,5%, costul de prelucrare fiind de 0,5 lire/t, destul de ridicat datorită consumului ridicat de hidrogen.
Lucrări recente întreprinse în Anglia au pus la punct un nou procedeu cunoscut sub numele de CEGB (Central Electricity Generating Board).
În principiu, acesta constă în reacția SO_2 din gaze, cu aluminatul de sodiu, cu formarea sulfatului de sodiu și oxidului de aluminiu. Amestecul este trecut într-un regenerator unde vine în contact cu hidrogenul.
Hidrogenul sulfurat format este ars într-un arzător tip Claus, unde este convertit în sulf și apă, iar aluminatul de sodiu este regenerat și apoi recirculat. Randamentul de recuperare depășește 90%, profitul net fiind de 0,42 dolari/t de petrol.

★

În Anglia la Tees — Gide funcționează de cîteva luni, o uzină care produce etilenă condusă cu ajutorul unui calculator electronic tip TRW 330. Capacitatea instalației este de 200 000 t/an și folosește ca materie primă țițeiul.
Calculatorul electronic determină valorile optime a 28 de parametri ce intervin în producție, de exemplu: condițiile de alimentare a reactorului, compoziția amestecului utilizat, prin măsurări făcute în peste 100 de puncte. Datorită acestor înregistrări și a prelucrării lor rapide, în orice moment este asigurată o funcționare în condiții economice maxime. Beneficiile realizate au crescut cu 2—3%, ceea ce permite amortizarea calculatorului în maximum 3 ani. Avantaje și mai mari s-au constatat atunci cînd compoziția materiei prime a prezentat variații.
Au fost publicate unele date în legătură cu procedeul de obținere a acetilenei cu ajutorul arcului electric, aplicat în S.U.A. în instalația industrială de la Montaqua (Mich) ce produce anual 22,5 mil./kg. Arcul electric este alimentat de curent continuu și se rotește datorită unui cîmp magnetic. Randamentul realizat ajunge la 90%, consumul de energie electrică fiind de circa 6,6 kWh/kg, iar puritatea acetilenei, de 99%. Sînt în curs studii economice privind rentabilitatea procedeului.

★

În Japonia sînt în construcție două uzine: una la Kurashiki care produce 35 000 t/an și alta la Mizushima, care produce 100 000 t/an acetat de vinil monomer. La ambele uzine se aplică procedeul Bayer, pornind de la etilenă, și se lucrează în fază lichidă. Două mari întreprinderi japoneze au adoptat, de asemenea, aceeași metodă în ceea ce privește fabricarea clorurii și a acetatului de vinil.
Un interes deosebit a stîrnit acest procedeu și în S.U.A. și în Europa. În acest fel etilena cîștigă din ce în ce mai mult teren în defavoarea procedeelor ce pornesc de la acetilenă.

★

După studii intense care au început încă din anul 1965, în Germania Occidentală, firma Bayer a pus la punct pentru prima dată un procedeu de sinteză privind fabricarea industrială a *p*-fenil fenolului, produs chimic important folosit printre altele la obținerea rășinilor sintetice.
Procedeul a fost verificat într-o instalație semiindustrială, care produce 50 t/lună, cantitate totuși insuficientă pentru a satisface necesarul. În principiu metoda constă în sulfonarea difenilului, și apoi hidroxilarea acestuia, cu randamente satisfăcătoare, puritatea produsului ajungînd la 99%.

★

În S.U.A. a fost fabricat un nou oțel special foarte rezistent la coroziune, de tip 18—18, cu un conținut de 2% siliciu și mult mai puțin fosfor și molibden decît oțelul obișnuit.
S-a constatat că introducînd în oțelul austenitic, anumite elemente, ca siliciu, molibden, mangan, cupru și crom, rezistența acestuia crește simțitor.

★

Producția de acid sulfuric din Polonia va crește de la 1,3 mil. în anul 1968, la 1,6 mil./t în anul 1969 și va ajunge la 2 mil. în anul 1970. În anul 1968, în cadrul complexului de îngrășăminte de la Dantzig a fost dată în funcțiune o instalație de 200 000 t, iar alta de 100 000 t la uzina chimică de la Tarnow.

★

În Japonia este în construcție o instalație ce va produce anual 1 200 t clorură de aluminiu care va servi la fabricarea catalizatorilor necesari la polimerizări de tip Ziegler — Natta. Catalizatorii vor fi vînduți unor firme japoneze care se interesează de fabricarea polipropilenei.

★

În Polonia a fost pus la punct un procedeu industrial privind recuperarea fenolului din apele reziduale de la cocserie. Două instalații care sînt conduse după această metodă au intrat în funcțiune. În principiu, tehnica de lucru constă în înlocuirea fenolului din aceste ape cu benzol, după care apoi se tratează cu o soluție apoasă de sodă caustică. Înainte de extracție, apele sînt filtrate și decantate pentru eliminarea suspensiilor de gudroane și huilă, apoi sînt tratate în contracurent cu benzol în turnuri umplute cu inele Raschig. Prin tratare cu o soluție de sodă caustică 20%, fenolul este transformat în fenolat de sodiu. Instalațiile date în funcțiune au dat deplină satisfacție, randamentul de recuperare a fenolului ajungînd la 93%.

★

În cadrul uzinei de la Ozwiecim — Polonia a început construirea unei instalații ce va produce cauciuc polibutadienic după procedeul SNPA.

★

De curînd în Jugoslavia, la Kutina a fost dat în funcțiune un mare complex de îngrășăminte, care produce 650 t/zi NH_3 din gazele naturale de la Sava, 250 000 t/an nitrocalcar (20,5% N) 450 000 t îngrășăminte complexe cu 36% substanțe nutritive și 100 000 t uree.

★

În Japonia a fost fabricat un oțel special foarte rezistent la mediile corosive, în special la acidul clorhidric și sulfuric, constînd din 80% titan, 15% molibden și 5% zirconiu. La folosire acesta s-a dovedit că este de trei ori mai rezistent decît titanul pur.

★

Firma americană Diamond în colaborare cu firma italiană Nora au construit un nou tip de anozi utilizați în industria sodei caustice care au o structură pe bază de titan acoperiți cu un strat de metale rare, care le conferă o rezistență foarte mare. Acești electrozi se folosesc atît la celulele cu mercur cît, și la cele cu diafragmă, care în mod obișnuit utilizează electrozii de grafit care după 12—18 luni trebuie înlocuiți din cauza eroziunii. Noii anozi reduc puterea necesară, precum și pierderile de grafit, realizîndu-se astfel economii care ajung la 6 dolari/t de clor.
Acești anozi sînt fabricați industrial în Italia la Milano și pot fi utilizați și în alte domenii de exemplu, în procesele electro-organice redox, în protecția catodică etc. După uzură, electrozii pot fi recondiționați prin acoperirea titanului cu un nou strat protector de pămînturi rare.

★

În Anglia este în curs de proiectare o fabrică pentru obținerea proteinei sintetice a cărei construcție va începe la sfîrșitul anului 1968 sau începutul anului 1969 în cadrul uzinei de la Grangemonth. Fabrica cu o capacitate de 4 000 t anual, va costa 900 000 lire și va fi dată în exploatare în anul 1970. Ca materie primă se va folosi parafina normală, fermentarea avînd loc într-un singur fermentator. Aceeași firmă realizează o instalație similară în Franța la Lenéra a cărei construcție a început în anul 1967 urmînd a fi dată în exploatare în anul 1970. Capacitatea acesteia va fi de 16 000 t/an și folosește ca materie primă hidrocarburile din industria petrolului.

★

În Belgia în cadrul uzinei de la Geel, se va construi o instalație pentru fabricarea acidului izoftalic. Producția va începe imediat după darea în funcțiune a fabricilor de dimetiltereftalat și acid tereftalic. Acidul izoftalic se va produce cu celași echipament în care se fabrică și acidul tereftalic: o mare parte fiind comună, numai puține utilaje sînt necesare a se completa. Ca materie primă se utilizează metaxilenul, darea în producție fiind prevăzută pentru luna iulie anul 1969.

★

Producția anuală de litopon a Franței a crescut cu 9% în ultimii doi ani, ajungînd de la 35 350 t în anul 1965 la 36 700 t în anul 1966 și 38 500 în anul 1967.
În primul trimestru al anului 1968 creșterea a fost cu 2,5% mai mare decît în același trimestru al anului 1967, adică 3 142 t.

RECENZII ★ RECENZII ★ RECENZII

O. V. KRÎLOV: **Kataliz nemetalami** (Cataliza pe nemetale). Izdatelstvo ,,Himia" Leningradscoe otdelenie 1967, 240 p.

Monografia lui O. V. Krîlov, intitulată ,,Cataliza pe nemetale" își propune să prezinte în lumina problemei centrale a catalizei eterogene, elaborarea bazelor științifice ale alegerii catalizatorilor, relațiile dintre o serie de însușiri ale corpurilor solide și proprietățile catalitice ale acestora.

În cadrul primei părți a lucrării, avînd drept obiect regularitățile generale de alegere a catalizatorilor se tratează proprietățile corpurilor solide nemetalice legate de activitatea catalitică în reacțiile de oxido-reducere: conductibilitatea electrică, lucrul de extracție al electronului, lărgimea zonei interzise, nivelurile datorite impurităților, diferența electronegativităților și sarcinilor efective ale atomilor, culoarea corpurilor solide, proprietățile corpurilor solide nemetalice legate de activitatea catalitică în reacțiile acido-bazice (proprietățile protono-acide și bazice ale suprafeței, capacitatea de coordinare a metalelor și constanta dielectrică) și legătura dintre activitatea catalitică și structura corpului solid (parametrii de rețea și tipul de rețea).

A doua parte a lucrării are drept obiect prezentarea teoretică a următoarelor grupe de reacțiuni: descompunerea alcoolilor, descompunerea acizilor, dehidrogenarea hidrocarburilor, hidrogenarea, descompunerea hidrurilor neorganice, schimbul izotopic hidrogen-deuteriu, reacții simple de oxidare ca a hidrogenului, oxidului de carbon, bioxidului de sulf, amoniacului etc., oxidarea substanțelor organice, descompunerea substanțelor cu oxigen în moleculă, reacții acido-bazice, reacții de condensare și policondensare, reacții de izomerizare, cracarea și alchilarea hidrocarburilor, reacții de polimerizare.

Concluziile importante asupra regularităților de alegere a catalizatorilor sînt degajate pe baza aplicării diferitelor teorii ale catalizei eterogene ca teoria multipleților, teoria electronică și teoria cîmpului cristalin.

Materialul prezentat în cadrul a 240 pagini a fost alcătuit pe baza consultării unei bogate literaturi de specialitate însumînd 690 referințe bibliografice.

Monografia este destinată personalului de cercetare, doctoranzilor, diplomaților, precum și inginerilor care-și desfășoară activitatea în domeniul catalizei eterogene.

GIRAGOSIAN N. H.: **Chemical Marketing Research** (Investigația pieței produselor chimice) Reinhold Publishing Corp., New York, 1967, 375 p.

În ultimii ani, în industria chimică s-a manifestat o tendință accentuată de integrare atît spre materia primă, cît și spre obținerea produsului finit (pînă la bunuri de consum), însoțită de o serie de probleme privind ajustarea prețurilor, scăderea rentabilității, concurența internă și externă, care au adus la o modificare în obiectul și mijloacele de cercetare ale investigației pieței. Cartea prezentată este o aducere la zi a concepției despre investigația pieței în industria chimică și descrie modalitățile actuale ce stau la îndemîna investigatorului din acest domeniu.

Primele trei capitole tratează organizarea și structura industriei chimice, precum și natura și scopul investigației pieței. În următoarele trei capitole se arată felul în care se efectuează în prezent această investigație: sursele de informare, tehnologia investigației, mijloacele și tehnicile care-i stau la dispoziție, precum și raportarea rezultatelor investigației. Capitolul următor (7) prezintă conducerea practică a investigației — personal, programare, finanțare —, iar capitolul 8, aspectele economice în industria chimică și prevederea prețurilor — evaluări, baze, influențe, analize. Următoarele trei capitole privesc fuziunile și achizițiile de întreprinderi, planificarea desfacerii și contribuția investigației pieței privind această planificare pe plan intern și internațional. Capitolul (12) este consacrat relațiilor dintre investigația pieței și planificarea producției și luarea deciziilor în întreprindere, iar următoarele două capitole se ocupă de influența integrării avansate și de folosirea mașinilor de calculat. Ultimul capitol (15) prezintă perspectivele investigației pieței în industria chimică și dezvoltările ce sînt de așteptat în această disciplină supusă variației.

În carte se arată că investigația pieței este în esență o activitate ce tinde a rezolva problemele legate de produs, determinînd necesiatea, gradul de acceptare volumul potențial de desfacere, concurența previzibilă, prețul de cost posibil, ambalarea cea mai adecvată, modelele de folosire și tendințele viitoare atît pentru un produs existent pe piață, cît și pentru un produs care urmează a fi introdus. Investigația pieței mai are de stabilit debușeele și localizarea lor, precum și de specificat calitățile acceptabile pentru noile produse posibile.

Totodată se subliniază că investigației pieței nu trebuie să i se ceară să răspundă ca o ,,ghicitoare" sau ca o cutie automată de răspunsuri la orice întrebare ipotetică: de asemenea, din cercetarea întreprinsă nu trebuie așteptat să se dea verdicte privind justețea sau nedreptatea unor afirmări prealabile. Materialul strîns și tendințele indicate de investigația pieței trebuie supuse încă unei judecăți chibzuite a celor ce urmează a lua deciziile.

Este foarte important ca întreprinderile să posede o informare completă asupra pieții în domeniile specifice; lipsa acestei informări cantitative și calitative duce la un consum nerațional de timp și de eforturi, la risipirea de bani și forțe de muncă. Întreprinderile trebuie să se țină la curent cu necesitățile beneficiarilor și schimbările care survin și să poată face față acestora. Industria chimică fiind de natură mai complexă ca alte industrii, practicarea investigației pieței cere o pregătire tehnică adîncită și cunoștințe temeinice pentru a se face un recensămînt complet al ramurii industriale investigate. Acest recensămînt complet este necesar pentru că, spre deosebire de alte industrii, în industria chimică: 1) nu se găsesc doi beneficiari care să aibă aceleași necesități în utilizarea curentă și aceleași prevederi pe viitor pentru folosirea produsului; 2) există pericolul de a trece cu vederea utilizări posibile pentru un nou produs, prevăzute de numai unul sau doi beneficiari, dar care pot oferi un potențial foarte bun de dezvoltare; 3) pentru a descoperi concurența posibilă din partea altor producători nu este suficient să cunoști informația comercială provenită din prospecte, agenții etc., ci și proiectele lor de dezvoltare, eventual chiar de cercetare, atît prin folosirea literaturii de specialitate, cît și prin discuții cu factorii tehnici și comerciali ai întreprinderilor vizate. Aceasta înseamnă că și o acțiune intensă și competentă de teren este necesară pentru strîngerea datelor.

Principalele domenii de cercetare în investigația pieței sînt arătate ca fiind: 1) *produse existente pentru piețe existente*, la care trebuie revăzuți continuu următorii factori: *a)* caracteristicile pieței de desfacere cu beneficiarii stabiliți, cerințele lor de prestări tehnice, contractele pe termen lung sau acorduri limitate, calități etc.; *b)* ambalarea și distribuirea, cu mijloacele de transport corespunzătoare; *c)* specificații privind calitatea și schimbările acesteia, ajutorul tehnic necesitat de beneficiar în aplicarea produsului etc.; *d)* prețurile și variația lor; 2) *produse existente pentru piețe noi*, la care cercetătorul trebuie să cunoască tendințele de pe piața mondială și posibilitățile de variere a prețurilor; 3) *produse noi pentru piețe existente* la care trebuie cunoscut ,,în adîncime" ce necesități au industriile care pot folosi produsul sau piețele pe care acesta este oferit ca produs finit; care sînt concurenții posibili și în ce va consta concurența, proprietăți, calitate, preț; ce servicii tehnice și de ce amploare trebuie oferite o dată cu produsul; o cale nouă de investigație, foarte folositoare este de a face un sondaj printre beneficiarii posibili privind produsul ,,ideal" dorit, pentru adaptarea întreprinderii pe cît posibil la condițiile acestuia; 4) *produse noi pentru piețe noi*, care este problema cea mai complexă, ea necesită pe lîngă cunoștințe și destulă fantezie, nefiind suficientă cunoașterea conjuncturii actuale, ci și necesitățile de consum ale populațiilor peste 10, 15 sau 25 de ani. Istoria industrială cunoaște multe exemple de acest fel, dintre care unul recent este producerea fibrelor sintetice, care nu numai că au creat piețe noi de desfacere, dar au și cucerit pe acele ale unor produse anterioare.

Evoluarea noilor produse și servicii tehnice de aplicare se face pe de o parte prin contactul cu sursele ce le propun, ca serviciile de cercetare și dezvoltare, serviciile de inginerie chimică, cele de desfacere și aprovizionare, pe de alta prin analiza unor factori ca: avantajele

şi dezavantajele fiecărui produs, specificaţia produsului „ideal" în fiecare caz, necesitatea unui nou produs în domeniile de aplicare considerate, posibilitatea de brevetare, preţul şi variabilitatea lui, precum şi posibilităţile interne ale întreprinderii privind fabricarea produsului şi cheltuielile pentru lansarea lui.

Una dintre activităţile foarte însemnate ale investigaţiei pieţii este studiul comparativ al produselor concurente, în care deosebit de important este contactul cu beneficiarii finali pentru a cerceta caracteristicile comparative preţ/performanţă, precum şi faptul dacă cererea produselor concurente este „elastică" sau „neelastică", în funcţie de preţ.

O altă activitate importantă şi destul de nouă a investigaţiei este testarea pieţei, care cuprinde determinarea eficienţei publicităţii, evaluarea reacţiei consumatorului faţă de produsele noi şi experimentarea variaţiei preţului.

În planificarea desfacerii, investigaţia pieţei contribuie cu: studii speciale asupra produselor, pieţelor, practicilor de desfacere, studii privind lărgirea gamei de produse sau mărirea cantităţilor produse de întreprindere; evaluarea noilor împrejurări favorabile pentru condiţiile întreprinderii; estimarea diferitelor aspecte ale eficienţei desfacerii.

Natura investigaţiei pieţei este schimbătoare, deoarece şi industria chimică este mereu supusă variaţiei, iar limitele ei nu sînt precis definite, ea făcînd incursiuni în multe alte domenii (petrochimie, industrie alimentară, textile, carbochimie, metalurgie etc.). Investigaţia pieţei este influenţată atît de acest din urmă fapt, cît şi de alţi factori — ca efectul modificării proceselor tehnologice (drept exemplu se dau efectele asupra pieţei a introducerii: oxiclorurării, tehnologiei Wacker pentru oxidarea directă a etilenei, fabricării acrilonitrilului pornind de la propilenă); efectul integrării verticale a întreprinderii (de la materie primă la produs finit); efectul apariţiei a noi surse de informare; efectul schimbării relaţiilor dintre serviciile de investigare a pieţei — care devine din factor pasiv un factor activ în conducerea întreprinderii — şi celelalte servicii.

Se relevă importanţa surselor de informare pentru investigaţia pieţei. În primul rînd se subliniază că în studiul asupra unei întreprinderi — care devine din ce în ce mai important astăzi — trebuie culese informaţii privind apartenenţa, afilierea la concern, localizarea uzinei, liniile de producţie, instalaţiile şi procedeele de fabricaţie, utilizarea sau îndepărtarea subproduselor şi deşeurilor, situaţia financiară, industriile sau societăţile beneficiare, pieţele, dezvoltarea potenţială, situaţia privind concurenţa cu alte întreprinderi. Informaţia culeasă trebuie supusă unui examen critic şi comparată prin utilizarea a numeroase surse informative.

Sursele ce stau la dispoziţia cercetătorului sînt de trei feluri: sursele interne ale întreprinderii; literatura publicată; contactul personal. Se dă o descriere şi însiruire amplă a surselor publicate privite din două puncte de vedere, acel al tipului de publicaţie — bibliografii, abstracte, indexuri, rapoarte ale unităţilor administrative regionale şi de stat, publicaţii guvernamentale S.U.A., reviste de specialitate şi reviste comerciale, cataloage, buletine şi reviste ale întreprinderilor, rapoarte anuale şi prospecte ale întreprinderilor, anuare ale asociaţiilor profesionale, publicaţii ale institutelor de cercetări economice, ale instituţiilor financiare (bănci, trusturi, bursă), rapoarte ale instanţelor judiciare şi ale Congresului (SUA), cărţi de specialitate etc. — şi acel al informaţiei dorite ca preţuri, oferta de mărfuri, producţia, import-export, cererea etc.

Sînt indicate metodologia, mijloacele şi tehnicile de investigaţie a pieţei care servesc cercetătorilor pentru a obţine informaţia şi pentru transformarea ei în raportul de investigaţie. Întrucît raportul este pregătit pentru conducere, el trebuie să conţină toate elementele necesare pentru aceasta, să fie prezentat astfel ca să fie înţeles de aceasta şi să corespundă politicii acesteia.

Se indică care sînt întrebările la care trebuie să răspundă studiul pieţei pentru satisfacerea cererii de informare, apoi metodologia de organizare a studiului, care trebuie să se bazeze pe o listă de control (nu un plan), pe numirea unui conducător al cercetării şi fixarea unei conferinţe iniţiale reunind pe solicitant conductorul investigaţiei şi cercetătorul propriu-zis, pentru stabilirea problemei şi fixarea obiectivului. Amploarea investigaţiei depinde de sumele ce stau la dispoziţie şi acestea trebuie, de asemenea, stabilite printr-un buget iniţial, care poate fi necesar a se revizui ulterior, dacă se ajunge la un impas. Urmează planificarea desfăşurării investigaţiei, dar aceasta trebuie să poată fi modificată pe parcurs atît în ce priveşte sursele de informare, cît şi mijloacele folosite. Drept exemplu de metodă de lucru se indică metoda PERT = Program Evolution Review Technique, folosită de Oficiul Special de Proiecte al Marinei SUA la urmărirea programului de rachete Polaris.

Prin planificare fiind stabilite metodele de achiziţionare a informaţiei, iar una dintre tehnicile principale subliniate fiind în investigaţia pieţei informarea pe teren, în care se recomandă anumite reguli de comportare în vizitele necesare la întreprinderi, agenţii, instituţii. Se arată, de asemenea, metodele de notare şi analiză a informaţiei strînse, precum şi mijloacele moderne de regăsire a informaţiei prin maşini de calculat. Evaluarea datelor viitoare se bazează pe extrapolarea de date istorice şi analiza utilizării finale; aceasta aplică un model matematic simplu a unei pieţe chimice pentru a estima mărimea la o anumită dată în viitor luînd în considerare o serie de variabile, ca schimbarea tehnologiei, variaţia structurii preţurilor, produse noi etc. Se indică şi posibilitatea utilizării de modele simulate de pieţe chimice şi de maşini de calculat pentru efectuarea lucrărilor. Un capitol special se ocupă de folosirea acestora arătînd utilitatea lor în informare, analiza utilizării finale, corelarea multiplă, evaluarea performanţelor unui anumit produs într-o linie de producţie, lucrul pe modele matematice.

Prepararea raportului investigaţiei cuprinde analiza şi interpretarea datelor culese, tragerea concluziilor din datele acumulate bazîndu-se şi pe experienţa şi judecata cercetătorului şi prezentarea recomandărilor. În carte se arată detaliat metoda de prelucrare a datelor în tabele şi grafice de diferite tipuri, care să redea vizual interpretarea şi concluziile.

Cu privire la aspectele economice ce trebuie desprinse şi la prevederea preţurilor, în carte se arată prin exemple practice cum se poate proceda şi raţionamentele ce decurg din diferitele evaluări. Determinarea preţului şi prevederea lui în viitor fiind una dintre operaţiile cele mai importante, se discută în detaliu care sînt bazele şi factorii importanţi, ca de exemplu: cît poate plăti beneficiarul pentru produs, ce preţ impune concurenţa, care este preţul care mai lasă o marjă de cîştig producătorului, care este nivelul la care poate coborî preţul în caz de supracapacitate în domeniul respectiv, care este elasticitatea în cererea produsului (dacă, de exemplu, o reducere a preţului cu 5% ar aduce o creştere în cerere de 2% — relativ neelastică — sau de 9% — elastică). Se arată exemple concrete din istoria industrială a SUA cu privire la reducerea treptată a preţurilor în industria chimică şi cauzele care au provocat-o — una dintre acestea fiind, periodic, supracapacitatea investită. Se arată importanţa care n-a fost destul de luată în seamă — a analizelor matematice şi a valorii — în timp — a banilor, care reflectă dorinţa de a recupera investiţia cu ajutorul cîştigului şi a amortizării în mod practic cît mai rapide. Se dau exemple practice de aplicare a tehnicilor de scontare a efectului timpului, de analize de probabilitate, de analiza riscurilor (venture). Pentru această parte a investigaţiei se indică şi o bogată bibliografie.

În continuare, se discută importanţa (foarte mare pentru SUA) a fuziunilor de societăţi şi achiziţiilor de întreprinderi, apoi a planificării desfacerii în industria chimică. Planificarea desfacerii este esenţa conceptului de comerţ. Partea grea în procesul de planificare este analiza poziţiei întreprinderii într-o anumită piaţă, fixarea obiectivelor pentru perioada viitoare (de scurtă sau de lungă durată), determinarea planului de acţiune şi prevederea măsurilor pentru evaluarea rezultatelor. Rolul investigaţiei pieţei în vederea planificării desfacerii constă în studiul factorilor externi ai pieţei, ai concurenţei şi tendinţelor de consum, dar şi în evaluarea rezultatelor. În carte sînt arătate elementele planificării desfacerii cu exemplificări. Un capitol amplu este destinat investigaţiei pieţei internaţionale, consideraţiile aplicîndu-se în principal la politica economică a SUA în America Latină, Asia, Europa.

Se mai discută contribuţia adusă de investigaţia pieţei la planificarea generală a întreprinderii şi luarea deciziilor privind producţia viitoare, investiţiile, cercetarea. Grupa de investigaţie a pieţei va lucra în acest caz cu grupele de cercetare fundamentală, ca şi cu acele de dezvoltare industrială şi planificare pe termen lung, cu serviciile de desfacere şi extindere a pieţei, cu aprovizionarea, precum şi cu serviciile de fabricaţie şi inginerie chimică.

Cartea se încheie printr-o bibliografie generală privind problemele investigaţiei pieţei şi prin două anexe, prima referitoare la analiza modului de redactare a rapoartelor, iar a doua prezentînd modele de diagrame.

S. GHIPS

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

Index alfabetic al autorilor pe anul 1968

A

Actarian, R., 4, 231
Aftalion, H., 5, 283
Aiteanu, Elena., 8, 483
Albert, M.F., 5, 283
Albu, M., 12, 736
Aloman, A., 5, 268; 9, 507
Anghelescu, N., 5, 248
Armeanu, V., 3, 174; 4, 226; 5, 290
Arsenescu, N., 11, 668
Aşteleanu Maria 1, 51
Axenti, D., 11, 671
Axinte, I., 11, 677

B

Baciu, I., 12, 706
Badea, L., 11, 664; 12, 694
Bălăiţă, C., 7, 369
Balica, Gh., 7, 419; 8, 434
Balog, A., 6, 360
Balşeanu, M., 12, 716
Banciu, A.,S. 4, 217
Baraf, L., 8, 468
Barbat, A., 2, 78
Bărbulescu, N., 7, 369; 11, 625
Benari, S., 10, 572
Beral, H., 8, 484
Berger, G., 1, 51
Beşchea, C., 2, 121
Ben, L., 6, 360
Birea, M., 3, 157
Bocşe, A., 1, 42
Bodor, N., 8, 433; 9, 552
Bogdan Elena, 1, 59
Bogdan, M., 2, 82; 3, 140; 6, 311; 7, 378; 8, 439
Boieru, R., 2, 105
Boitan, I., 4, 200
Botu, B. B., 2, 112
Botez, C., 7, 383
Breazu, D., 1, 3
Brodman, F., 1, 6
Bunuş, Fl., 6, 320
Burchi, I., 11, 650
Butucelea, Al., 7, 423
Buzaş, A., 10, 566

C

Calciu, N., 12, 694
Calmanovici Bella, 4, 222
Caton, L., 9, 552; 11, 677
Ceauşelu, C., 5, 280
Ceauşescu, C., 6, 344; 10, 599
Chisăliţă, S., 11, 650
Ceauşescu, D., 1, 51; 11, 676
Cimpeanu, R., 6, 320
Ciobanu, E., 9, 552
Cioca, V., 4, 209
Cipău, R., 6, 355; 10, 614
Cocu, G., Fl., 5, 243, 7; 369; 11, 625
Călin Camelia Georgeta, 3, 174; 5, 290
Constantin, A., 8, 481
Constantin V. 2, 94
Constantinescu M. 11, 656
Costinescu Polixenia, 3, 174; 5, 290
Cotiga Maria, 10, 615
Covrig. I., 4, 224
Crăciun, I., 9, 510
Crişan, Al. I., 4, 228
Crişan, T., 1, 19; 10, 610
Cristian, Gh., 7, 397
Cruceanu, I., 10, 614
Cruceanu, M., 3, 153
Cutcutache, A., 4, 212; 12, 699

D

David, B., 8, 459, 9, 536
Diamandescu, Ec., 4, 226
Diezke, R., 6, 358
Dima Lucia, 8, 481
Dima, M., 10, 576
Dimofti Lidia, 4, 228
Dinu, M. Gh., 10, 590
Dobrinescu, D., 3, 166
Dragomirescu, C. 3, 157
Dulămiţă, N., 11, 675
Duldner, I., 10, 566
Duluţă Veturia, 3, 172
Duma, V., 1, 26; 2, 78
Dumitrescu, M., 3, 180
Dumitru, C., 6, 334; 7, 408; 9, 547
Dutkai, E., 8, 474; 9, 497

F

Fărşirotu, Vl., 7, 424
Fey, L., 9, 552
Filip, Gh., 8, 459
Filip Irina, 10, 614
Filip, L., 6, 358
Filloti, T., 3, 157
Fitori, P., 8, 457
Florea., I, 12, 729
Floru, L., 11, 635
Fodor, E., 11, 676
Furnică, Gh., 8, 464
Fürtig, H., 10, 597

G

Galaţchi, Gh., 7, 424
Galea, V., 3, 178
Georgescu, V., 10, 566
German Adina, 1, 58
Ghejan, I., 1, 11
Gilău, L., 3, 179; 7, 413
Gioabă, A., 5, 253
Gîrlaşu, S., 1, 42; 4, 224
Goidea, D., 1, 26
Gönczi, F., 6, 360
Gorelik, S., 5, 268
Gothard, Fr., 2, 108
Greff, C., 7, 369
Grigoriu, D., 2, 82; 3, 140; 6, 311; 7, 378; 8, 439
Grigoriu, I., 1, 19
Gros, I., 12, 729
Guţi-Istrătescu L., 5, 287
Guţul, M., 12, 734

H

Halanay, A., 2, 108
Herman, M., 11, 678
Hilohi, D., 1, 11
Hîrtopeanu, A., 9, 552

I

Iacob, B., 1, 6
Iancu, V., 8, 457
Iftode Maria, 3, 172
Ionescu, E., 10, 572
Ionescu, D. T., 2, 90; 5, 263
Ionescu Nipal, Fl., 3, 172
Ionescu Solomon Irina, 10, 614
Ioniţă Sanda, 6, 360
Ioniţă, V., 2, 105; 10, 569
Iovită Clara, 10, 569
Istrate, I., 10, 590
Istrătescu-Guţi L., 5, 287
Ivan, C., 8, 484
Ivănuş, Gh., 12, 694

J

Jinescu I. Gheorghiţă, 9, 522
Jinescu, V. V., 7, 404
Joloncovschi, A., 6, 320; 7, 387
Jurcovan, V., 5, 256

K

Kalmuţchi, G., 1, 11
Kékedy, L., 10, 612
Keul Mariana, 7, 423
Kolck, H., 12, 729
Kövendi, A., 1, 3; 9, 552
Kraft, W., 5, 273, 6; 339; 10, 606
Kulcsar, J., 2, 120

L

Lambrino, Vl., 8, 464
László, T., 9, 545
Lazăr, I., 1, 23
Lazăr, R., 11, 625
Legun Irina, 3, 172
Lică, S., 6, 316
Liteanu, C., 11, 675
Löbel, M., 1, 45
Luca Cornelia, 10, 576

M

Maior, O., 10, 561; 11, 668
Malovetkaia 5, 268
Man Marinela, 2, 71; 3, 133; 5, 256
Mănciulescu Anişoara 9, 513
Mandalopol, C., 1, 1
Mandravel, C., 12, 734
Manoliu, C., 6, 360; 7, 416
Marcus, D., 8, 453; 9, 510
Marinescu, M., 4, 197
Marinescu Olga, 12, 723
Martian, G., 1, 19
Mascaş, A., 1, 26
Mătărîngă, A., 12, 734
Mătasă, C., 12, 721
Matyas, C., 6, 320
Medianu Maria, 8, 483; 12, 734
Merjanov, N., ;1, 26; 3, 160
Mihăilescu, M., 6, 360
Mircea, Gh., 10, 582
Moldovan, A., 12, 734
Moldovan, I., 2, 71; 3, 133; 8 448; 12, 689
Mori Angela, 4, 193
Musznay, Cs., 10, 612

N

Nemeş Maria, 11, 676
Nicolau Gabriela, 3, 145
Nicula, Al., 3, 129
Niculescu, C., 1, 11
Nipal Ionescu, F., 3, 172
Nistor, D., 3, 145
Nistor, V. S., 2, 117

O

Opreanu, I., 11, 676
Oprişescu, D., 6, 325
Ozarchevici, H., 8, 453; 9, 510

P

Pălălău Lucia, 1, 54
Palibroda, E., 1, 49
Pandele M. Constanţa, 10, 569
Papagheorghe, M., 12, 735
Părăuanu, V., 8, 481
Păsculescu Marcela, 7, 416
Paul, V., 1, 6
Păun, V., 8, 484
Pavel, A., 5, 289
Peculea, M., 7, 394
Peteu, I., 4, 205; 11, 643
Petrariu, I., 10, 576
Piscati, V., 7, 419
Pleşa, C., 2, 120
Popa, L., 12, 736
Popescu, C., 10, 582
Popescu, D., 12, 734
Popescu, F. S., 9, 503
Popescu, M., 6, 320
Popescu, R., 2, 121
Popescu, S., 12, 735
Pop, Gr., 2, 105
Popov, M. V., 2, 108
Preda, N., 3, 178
Preda Victoria, 8, 448
Proinov, L., 7, 413

R

Radovici, C., 12, 723
Rădulescu Olga, 8, 480
Ramonţian, E., 11, 678
Răşanu, N., 10, 561
Rizescu, I., 4, 228; 12, 733
Rotaru, T., 6, 320
Russu, R., 3, 157

S

Sanielevici, H., 11, 635
Săvulescu, V., 4, 200
Schlosser Liane, 3, 160
Schneider, R., 12, 734
Schönberger Clara, 1, 3
Schwart , I., 7, 413
Scodigor, C., 12, 736
Simion, S., 7, 419; 8, 484
Simiono ici, R., 5, 283
Simiti, I., 7, 413
Sîrbu, I., 3, 149
Sîrbu, S., 6, 330; 9, 526
Solomon Ionescu Irina, 10, 614
Stan Ecaterina, 10, 569
Staicu, Fl., 7, 387
Stănescu Gratiela 7, 423; 8, 480
Sterescu, M., 4, 228; 12, 733
Stoenescu, C., 1, 6
Stoicescu, V., 8, 484
Stoicovici, S., 7, 415
Stuleanu, C., 1, 6
Székely, Gh., 1, 34; 6, 325

Ş

Şandru, D., 2, 78; 6, 330
Şerban, S., 10, 566
Şontea, S., 2, 94
Ştefănescu, N. P., 8, 444; 11, 639

T

Tănase Paula, 4, 228
Tătaru, S., 8, 459
Teodorescu, Şt., 2, 97
Tomescu Eugenia, 10, 572
Tomi Bălaşa, 7, 416
Toth, E. 2 120; 7, 387
Trestianu, S., 12, 709
Tudorache, Gh., 2, 90; 5, 263
Tudose, Z. R., 7, 397
Turuta Athena 10, 610

U

Uray, I., 7, 415
Urseanu, F., 11, 635
Ursu, I., 1, 23

V

Văcariu, V., 8, 459
Vaeni, M., 12, 734
Vancea, M., 1, 58
Vasilache, E., 1, 11
Vasilescu, D., 5, 256
Vasiliu, G., 5, 243; 5, 253; 10, 561; 12, 706
Velniceru, A., 9, 542
Veza Mihaela, 1, 3
Vlad Lidia, 1, 51
Vlădea, R., 6, 305
Vlahovici, N., 12, 723
Vodnar, G., 2, 120
Vodnar, I., 9, 533; 10, 579
Voinescu, V., 11, 678
Vulpe, T., 12, 694

W

Weidenbächer Alexandrina, 10, 566
Welther, E., 1, 11

Z

Zamfir, I., 3, 149
Zăvoianu, D., 4, 193
Zirnă, I., 1, 11
Zugrăvescu A. Maria, 3, 147; 9, 542
Zugrăvescu, Gh. P., 3, 147

Index alfabetic de noţiuni şi materii tratate în revistă în anul 1968

A

Acetilenă — hidratare în fază de vapori 10, 569
Acetilenă — în concurenţă cu etilena 7, 427
Acetilenă — prin piroliza benzinei 9, 500
2 — acetildibenz-*p*-dioxin 12, 706
N-acetil-dispirooxazolidina-spectru RMN 7, 372
N-acetil-dispirooxazolidina-sinteza 7, 376
Acid acetic — dozare 7, 419; 10, 612
Acid ascorbic — extracţie 5, 287
Acid azotic — optimizare reactor 6, 330
Acid azotic — control funcţionare 11, 671
Acid cloroplatinic — reţinere răşini 9, 510
Acid fenoxi-alcancarboxilic 6, 305
Acid formic — dozare în acid acetic 7, 419
Acid selenios — determinare colorimetrică 12, 734
Acid superfosforic pe cale termică 3, 133
Acid superfosforic — caracteristici 2, 71
Acid 2.4.5 triclorfenoxiacetic 6, 305
Acid tripolifosforic 2, 71
Acroleină determinare fotocolorimetrică 3, 172
Aducţi ai tioureei 3, 145
Alchilbenzen 2, 82; 7, 378
Alchilbenzen (hidroperoxizi de) 10, 579
Alchilnaftaline 2, 82; 7, 378
Alcooli graşi sintetici 9, 503
Alumina modificări 1, 11
Alumina suport catalizatori 7, 416
Alumogeluri (comportare) 6, 355
Alumosilicaţi — schimbători de ioni 8, 464
Amberlit — la reţinerea platinei 9, 510
Amberlit tip IRA—410 10, 577
Aminiac (dozare) 10, 612
Amoniac (purificare CO_2) 11, 656
Analiza spectrală roci silicatice 9, 536
Analizoare gaz — protecţie antiexplozivă 4, 224
Androstenolona 1, 4
Anhidrida maleică 2, 105
Anhidrida ftalică — tendinţe 7, 428
2-anilino-5-metil 1,3, 4-tiadiazol 7, 413
Antrachinon-carbazolici (coloranţi) 1, 6
Apa grea (analiza izotopică) 1, 49
Aparat pentru electroforeză 9, 545
Aparate cu regim programat 9, 526
Ape uzate 2, 112
APB (anionit puternic bazic) 10, 577
Aragaz pentru piroliză 9, 497
Arilcloroformiaţi determinare 9, 542
Automatizare (aspecte economice) 5, 280
Automatizare (în chimia analitică) 8, 486
Automatizare (condiţionare detergenţi) 6, 325
Automatizare — comparaţie între pneumatice şi electronice 10, 599
Avertizor electronic de debit 4, 224
Azotat de aluminiu (tratare alumină) 1, 11
Azotat de calciu (valorificare) 8, 448
Azot — producţie mondială 9, 555

B

Baze organice (determinare) 5, 283
Benzatinpenicilina (dozare) 8, 483
Benzen (oxidare catalitică) 2, 105
Benziliden 1,2,3, 4-tetrahidronaftilacetonitril 4, 193
Benzină pentru piroliză 9, 498
Bioxid de carbon (purificare de) 11, 656
Bioxid de sulf (solvent) 2, 82; 7, 378; 8, 442
N-bromacetamida — în analiza organică 7, 419
N — bromacetamida — aplicaţii analitice 8, 484
2-brommetiltioxantona (sinteze cu) 10, 561
Bromoculometrică (dozare HIN) 8, 484
Bronzuri de Al şi Sn (analiza spectrală) 2, 94
Bufotenină (analogi de) 11, 639
Butadiena (di- şi trimeri) 1, 62
Butanol (analiză) 8, 484
Butene (dehidrogenare oxidativă) 1, 19

C

Calcogenuri de lantanide (sinteza) 9, 507
Calculator electronic (de proces) 6, 344
Calculator electronic (dimensionare cu) 4, 212
Capacitometrică (metodă analitică) 9, 522
Caprolactamă (îmbunătăţire, calitate) 12, 721
Carbid (studii cu radioizotopi) 6, 320
Carbinoli (obţinere) 10, 579
Carbodis (negru de fum) 3, 164
Carbonat de sodiu 4, 197
Carbonatare în procesul amoniacal 4, 205
Carbomet (negru de fum) 1, 29; 3, 165
Carbonilice (det. substanţe) 12, 736
Carcinoame (de la nitrozamine) 3, 179
Catalizator (pentru hidratare acetilenă) 10, 569
Catalizator Bi-W pentru dehidrogenări 1, 19
Catalizator (pentru sinteza anhidridei maleice) 2, 105
Catalizator uzat de reformare-prelucrare 8, 453
Cationit Dowex 4, 222
Cationit indigen Vionit CS-2 9, 533
Catod de mercur (electroliza sării cu) 6, 316
Cercetarea în chimie 4, 217
Ceriu (telurură de) 5, 268
Cesiu radioactiv (separare ^{134}Cs) 8, 464
Cicloadiţii 1, 3-dipolare 11, 625
Ciclocotadiena 1, 62
Cicloserina (dozare) 12, 734
p-Cloranilina (acetilare) 11, 635
Clor (spectru energetic) 3, 150
p-cloracetamida (nitrare) 11, 635
Clordelazină (control producţie) 5, 286
Clordimetileter (analiza) 12, 729
4-Clor-2-nitroanilina 11, 635
Clorura de etilmercur (analiza colorimetrică) 1, 58
Cobalt (det. spectrofotometrică) 12, 735
Collier-Carbon (concentrare acid fosforic 3, 173
Coloane de rectificare (cu talere) 2, 108
Coloane de rectificare (cu umplutură) 8, 474
Coloranţi antrachinon-carbazolici 1, 6
Colorimetrie (det. acid selenios) 12, 734
Complexometrie (analize Cu şi Zn) 4, 228
Contactare (faze gaz-lichid) 12, 716
Copolimeri poroşi ai stirenului 12, 729
Coroziune (simpozion combatere) 8, 488
Criolita (obţinere) 10, 582
Cristale (röntgenografie) 12, 723
Cromat bazic de Pb 7, 383
Cromatografie (copolimeri poroşi) 12, 729
Cromatografie (dozare nitroxilen) 4, 228
Cromatografie (studiu heterocicli) 7, 413
Cromatografie de repartiţie 2, 121
Culometrică (metodă control medicamente) 8, 484
Cumen (desc. hidroxidului de) 9, 533
Cuptoare cu regim programat 9, 526
Curgere neizotermă 7, 404
Cuvă în U. V. pentru temperaturi joase 7, 423

D

Daction (reţinerea Pt cu) 9, 510
4-DAB (date toxicologice) 3, 178
D.D.C. (Direct Digital Computer) 6, 345
Defluorurare 10, 582
Detergenţi (condiţionare) 1, 34
Detergenţi (automatizare la) 6, 325
Deuterate (soluţii apoase) 1, 49
Dibenz-*p*-dioxin (sinteza) 12, 706
Dicicloalcan-dispirooxazolidine 7, 369
Diciclohexilamina (obţinere) 6, 360
Diclordifenileter (preparare) 5, 254
2,8 diclorfenoxatelurine 5, 253
Dielectrică (metoda analitică) 9, 522
Diizopropilbenzen (cromatografic) 2, 121
Diizopropilbenzen (selectivitate) 7, 380
p-dimetilaminoazobenzen (4-DAB) 3, 178
2, 5-dimetilfenilacetonitrili (hidroliză) 5, 243
Dimetilfenilcarbinol (obţinere) 10, 579
Dioxolan (sinteza) 2, 78
Dispirooxazolidine (spectre I.R.) 7, 370
Diuze de pulverizare 1, 37
Divinilbenzen (copolimeri poroşi cu) 12, 729
D.M.S.O. (dimetilsulfoxid) 8, 440
D.S.M. (procedeu nitrofosfaţi) 8, 450

E

Electroforează pe hîrtie şi pe geluri) 9, 545
Electroliza aluminei (valorificare fluor de la) 10, 582
Electroliza sării cu catod Hg 6, 316
Electronice (sisteme automatizare) 10, 599
Engineering chimic 6, 363
Entalpie şi entropie de activare (nitrili) 5, 245
5, 6-epoxi steroidici 1, 3
Etanolamine (sinteza) 10, 566
Etilena (în concurenţă cu acetilena 7, 427
Etilena prin prioliza benzinei) 9, 500
Extracţie lichidă (aspecte termodinamice) 3, 140; 6, 311; 7, 378; 8, 439

F

Feric ion (det). 3, 174; 4, 226
Feromolibdenici (catalizatori) 10, 615
Ferosondă (metodă cu) 9, 522
Fibre sintetice (tendinţe) 7, 430
Fluidizare (relaţii de calcul) 3, 166
Fluor (valorificare gaze cu) 10, 582
Fotocolorimetrie (det. acroleină) 3, 172
Fotocolorimetrie (det. clor în stiren) 10, 610
Fotocolorimetrie dozare Fe feric 4, 226
2-formiltioxantona (sinteza) 10, 563
Furnal I. S. P. (repartiţia In) 7, 387
Furoinoxima (det,. Fe^{III}) 4, 227

G

Geammarco — Vetrocoke (metoda) 11, 661
Glicerina (noi procedee) 8, 492
Grafitizare negru de fum 1, 26
Granulare site moleculare 3, 157
Granulare uree 10, 572

H

Heptan (separare cu) 2, 82; 7, 378
Heptan (det. cromatografică) 2, 121
Heterocicli 7, 413
Heteropoliacizi (schimbători de ioni) 5, 263
n-hexadecan (cromatografic) 2, 121
Hexametafosfaţi (foto inst.) 8, 458
Hidrazida acidului izonicotinic (dozare) 8, 484
Hidrocarburi aromatice (extracţie) 2, 86
Hidrodinamica agitării (model pentru) 8, 468
Hidroliza alcanică (nitrili) 4, 193, 5; 243
Hidroperoxid de cumen (descompunere 2, 120; 9, 533; 10, 579
Hidroxid de sodiu (mărirea concentraţiei leşiei) 4, 200
Hidroxietildimetilamina 10, 576
Hidroxilamina (purificare) 12, 721

I

Indicatori sintetici (întreprinderi chimice) 6, 340
Indiu (repartiţie în furnalul I.S.P.) 7, 387
Indolici (compuşi) 8, 444
Industria chimică (ape uzate în) 2, 112
Industria chimică (realizări şi perspective) 1, 1
Industria chimică (probleme actuale 1, 45
Industria chimică sovietică 10, 620
Informare (sistem de) 10, 590
Inginerie chimică (tendinţe) 12, 689
Îngrăşăminte chimice (dezbatere tehnică) 1, 61
Îngrăşăminte chimice compuse 5, 256
Îngrăşăminte fosfatice (tehnologie) 7, 427
Îngrăşăminte pe bază de uree (Simpozion CNIT) 7, 425
Inovaţii şi invenţii (reglementare) 2, 122
Întreprinderi chimice (utilizare resurse) 6, 339
Întreprinderi chimice sistem informaţional 10, 591
Inverton 6, 305
Iod (spectru energetic) 3, 150
I.S.P. (Imperial Smelting Processes) 7, 387
Izolaţie termică conducte 4, 212
Izomeri inactivi HCH (valorificare) 6, 305
Izoterme de desorbţie (alumogeluri) 6, 356
Izotopică (analiza) 1, 49
Izotopică (separare) 7, 394

L

Lantan (telurură de) 5, 268
Lantanide (calcogenuri de) 9, 507
Leuckart (reacţia lui) 6, 360

M

M C P A (2-metil-4-clorfenoxiacetic) 6, 305
M E A (monoetanolamina) sinteza 10, 567
M E A (absorbţie CO_2) 11, 662
Medicamente (studiul stabilităţii la) 12, 733
Melatonina (sinteze analogi) 8, 444
Mercur (det. în atmosferă) 1, 54
Metanex 1, 29; 3, 161
9 metil-7-aza-dispiro-5.15.2-pentadecan 7, 376
2 — metilciclohexanona 7, 376
2 — metilfenoxatina (acetilare şi carboxilare) 11, 668
Metilnaftalina 2, 121; 6, 313; 7, 378
2-(metil-tioxantona sinteza 10, 562
Metoda celor mai mici pătrate 9, 547
5 — metoxitriptamina (acilare) 8, 444
Microscopie electronică (unsori consistente) 6, 360
Model matematic (calcul schimbătoare de căldură) 12, 699
Model matematic (calcul coloane cu talere) 2, 108
Model matematic (fluxuri materiale) 11, 664
Moldamin (analiză) 8, 483
Moriss (relaţia) 8, 476

N

Negru de fum (grafitizare) 1, 26
Negru de fum (tipuri) 3, 160
Negru de fum (structura) 11, 650
Nitrili (hidroliza alcalină) 4, 193
Nitriti (titrare) 1, 51
p. nitroacetofenonoxima (polarografie) 9, 552
Nitrobenzen substituit 9, 552
Nitrofosfaţi valorificare $Ca(NO_3)_2$) 8, 448
Nitrofurantoina (dozare) 10, 614
O-norotoluen (det. polarografică) 12
Nitro-*m*-xilen (dozare cromatografică) 4, 228
Nitrozamine (carcinoame produse de) 3, 179
p-nitrozodime tilanilina (DMNA) 3, 178
Norbornadienă 11, 625
Nordac (procedeu acid superfosforic) 3, 136
N.M.P.(N-metilpirolidona) 8, 443
Normative de timp şi personal (pe utilaje) 7, 408
Norsk — Hydro (procedeu nitrofosfaţi) 8, 450

O

Odda (procedeu nitrofosfaţi) 8, 448
Optimizare (reactor oxidare NH_3) 6, 330
Organo-mercurice (dozare rapidă) 1, 58
Oxid de etilenă (optimizare) 12, 694
Oxid de aluminiu (comportare la temperatură) 6, 355
Oxizi metalici (tratare în plasmă) 4, 209

P

Pentaclorfenol (PCF) 5, 248
Pentaeritrită (la farbicarea lacurilor) 8, 493
Pantaoxid de vanadiu (din catalizatori uzaţi) 8, 457
Personal tehnico-administrativ (det. necesar) 9, 547
Petrochimie (modelare matematică fluxuri 11, 664
Piezometrică (metoda) 9, 523
Piroliza fracţiunii ţiţei 9, 497
Plasma (tratare oxizi metalici cu) 4, 209
Platina (recuperare din catalizatori reformare) 8, 455
Platina (reţinere din soluţii) 9, 510
Plumb (det. analitic) 5, 290; 9, 552
Plumb (pigment cu) 7, 383
Pneumatică (sistem de automatizare) 10, 599
Pneumatică (instalaţie pentru modelare) 1, 42
Polarografie 7, 413; 9, 552
Polietilenglicoleteri (sinteză) 9, 503
Potasiu (spectru energetic) 3, 150
Potenţiometrie (det. substanţe carboxilice) 12
Preţ de cost (calculaţie) 10, 606
Procedeul amoniacal (sodă) 4, 205
Produse sodice (îmbunătăţire calitate) 1, 23
Programare lineară (optimizare flux materiale) 12, 694
Protecţia muncii (sesiune, comunicări) 8, 487
Proteine din hidrocarburi 8, 490; 9, 556

R

Radioizotop^{32} P (studiu la carbid cu) 6, 320
Răşini schimbătoare de ioni (reţinere Pt) 9, 510
Raţionalizări (reglementare) 2, 122
Realizări şi perspective în ind. chimică 1, 1
Rectificare (coloane cu talere) 2, 108
Reducere Fe_2O_3 10, 614
RES (rezonanţa electronică de spin) 2, 117
Regulator bipoziţional 9, 527
Reticulare (grad de) 4, 222
RMN (rezonanţă magnetică nucleară) 2, 117
Roci silicatice (analiză spectrală) 9, 536
Romergan (control producţie) 5, 286
Romtiazin (control producţie) 5, 286
Röntgenografie (cristale) 12, 723
Rozbengal marcat 3, 149

S

Schimbători de anioni (sinteza) 10, 576
Schimbătoare de căldură (tubulare) 2, 97
Schimbătoare de căldură (calcul) 12, 699
Schimbători de ioni (chemosilicaţi) 8, 464
Schimbători de ioni (sintetici anorganici) 2, 90; 5, 263
Schimbători de ioni (la descompunerea hidroperoxidului 2, 120; 9, 533
Semiconductoare (telururi) 5, 268
Siliciu (det. rapidă) 11, 676
Silicocromat de plumb (pigment) 7, 383
Site moleculare (Wolfen-Zeosorb) 10, 597
Site moleculare (granulare) 3, 157
Site moleculare (zeolitice 3, 153
Site moleculare (studii fizice pe) 3, 129
SNAM — PROGETTI (procedeu la uree) 9, 516
Sodă 4, 197; 4, 205; 11, 643
Sodă caustică (îmbunătăţiri procedeu) 4, 200
Sodice (îmbunătăţire, calitate) 1, 23
Spectrală (analiză bronzuri) 2, 94
Spectrală analiză roci silicatice 9, 536
Spectrochimică (det. impurităţi alumină) 7, 416
Spectrochimică (analiză cu bandă) 6, 358
Spectrofotometrie (clorderivaţi benzen) 8, 480
Spectrofotometrie (det. cobalt) 12, 735
Spectrofotometrie (det. fier) 3, 174
Spectrofotometrie (det. mercur) 1, 54
Spectrofotometrie (det. plumb) 5, 290
Spectrofotometrie (det. naftol) 7, 423
Spectru RMN 7, 369
Sprühmix 1, 39
Stamicarbon (procedee) 8, 450; 9, 514
Staniu (bronzuri Cu) 2, 94
Staniu (schimbători de ioni pe bază de) 2, 92
Stereochimia dicicloalcan-dispirooxazolidina 7, 369
Stereoidice (efecte la distanţă în) 8, 433
Stereoidice (epoxizi) 1, 3
Stibiu (schimbători de ioni pe bază de) 2, 92
Stiren (copolimeri poroşi) 12, 729
Stiren (det. clor în) 10, 610
Stirendivinilbenzen (copolimeri din) 10, 576
Strat fluidizat 5, 289; 9, 522
Stripping (la fabricarea ureei) 9, 514
Sudare cu arc (atmosferă argon) 3, 180
Sulf în concentrate zincoase 11, 675
Sulfanilfenilbutansulfama 12, 734
Sulfiţi (titrare) 1, 51
Sulfolan (extracţie lichidă cu) 8, 439
Sunet (viteza în lichide) 1, 59
Swenson (concentrare acid fosforic) 3, 138

T

Taft (aplicarea ecuaţiei) 8, 437
T.B.F.; T.B.P (tributilfosfat extracţii) 7, 415; 8, 459
Tehnica nouă (finanţare introducere) 1, 48
Telururi semiconductoare 5, 268
Tetraclorbenzen (det. spectrofotometrică) 8, 480
Thermo (procedeu la uree) 9, 517
Tiouree (compuşi de incluziune cu) 3, 145
Titan (schimbător de ioni pe bază de) 2, 92
T.M.S. (tetrametilsilan) 7, 377
Toyo-Koatsu (procedeu uree) 9, 518
Transmiterea căldurii (studii) 7, 394

Triclorbenzen (spectrofotometrie) 8, 480
Turbulimetru (metoda) 9, 523
Turbionare (contactare faze prin) 12, 716
T.V.A. (procedeu concentrare acid fosforic) 3, 135

U

Unsori consistente (microscopie electronică) 6, 360
Uraniu (det. în apă) 7, 415
Uraniu (extracție cu TBF) 8, 459
Uraniu (schimbători de ioni pe bază de) 2, 93
Uree (granulare) 10, 572
Uree (procedeu obținere) 10, 618
Uree (pe plan mondial) 9, 513
Uree (îngrășăminte compuse cu) 5, 256

V

Vanadiu (recuperare din catalizatori) 8, 457
Vidon 6, 305
Vionit AT-1 10, 579
Vionit CS-2 (cationit indigen) 9, 533
Vionit CS-2 (la desc. hidroperoxizi) 2, 120
Vitamina A (aducți cu) 3, 145

W

Western Phosphates (procedeu concentrare acid fosforic) 3, 138
Wolfen-Zeosorb (site moleculare) 10, 597
WPI (procedeu acid superfosforic) 3, 138

Z

Zeoliți 3, 131; 3, 153
Zeoliți (rezonanță magnetică) 2, 117
Zeosorb site moleculare 10, 597
Zinc determinare în bronzuri 11, 677
Zirconiu (schimbători de ioni pe bază de) 2, 91

Rubrici permanente

Am reținut pentru Dvs.: 3, 186; 4, 232; 5, 294; 6, 362; 7, 427; 8, 489; 9, 554; 10, 617; 11, 681; 12, 738
Cărți noi: 1, 18; 1, 22; 2, 96; 4, 229; 5, 299;
Cronica: 1, 59; 2, 124; 4, 230; 5, 293; 7, 425; 8, 486; 9, 560
Informații economice: 1, 64; 2, 127; 3, 192; 4, 237; 5, 298;
Noutăți tehnico-științifice: 1, 62; 3, 185; 4, 230; 5, 292;
Protecția muncii: 1, 54; 3, 180; 4, 224; 8, 487;
Recenzii: 2, 96; 2, 125; 3, 190; 6, 367; 7, 431; 8, 495; 9, 560; 10, 624; 12, 747
Știri din întreprinderi: 1, 53; 2, 116; 2, 119; 3, 152; 3, 156; 4, 236; 5, 297; 6, 361; 7, 426; 9, 559.

Index alfabetic de autorii recenzați

A

Albert, F.M. și colectivul. Chimie generală, 6, 301
Athans, M., Optimal control, Reglarea optimală, 3, 190
Austin, V., Signeur Guide to pas chromatography literature, (ghid pentru literatura privind cromatografia de gaz) 8, 494

B

Beral, E., Chimie anorganică ed. III, 9, 560
Beratêné, A., Commant concevoir realiser et utiliser rue documentation, 6, 299
Bonta, M., ș.a. Adezivi sintetici moderni, 1, 22

C

Cadarin, I., Chimie fizică I, 6, 367
Cornea, I., ș.a. Adezivi sintetici moderni, 1, 22
Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză ed. II, 6, 367
Citeanu, I., Chimia metalelor I, 6, 300
Connaly, Rogers., Aplications industrielles du calcul analogique, 1, 63

D

Determann, A., Gel Chromatography. Cromatografia pe gel, 8, 495
Doebelin, E.O., Sisteme de măsurare: Aplicații și proiectare (engl.) 4, 229
Draper, N.R., Applied Regression Analysis (Analiza de regresie aplicată), 3, 190
Dreyfus, S.E., Dynamic Programming and the Calculus of Variations, 2, 126

F

Falb, P., Optimal Control, 3, 190
Franks, R., Mathematical in Chemical Enginnering, 3, 191

G

Gheorghian, M., Tehnologia azotului, 3, 192
Gyenes, I. Titration in nonaquens medie, 3, 191

H

Horun,S., Auxiliari pentru materiale plastice, 7, 431

I

Ioffe, I.I., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, 6, 299
Ionescu, N., Technologia azotului, 3, 129
Iovu, M., Industri chimice, 10, 624,

K

Kiseleva, E.K., Îndrumător pentru prepararea soluțiilor titrate, 1, 33
Kondratiev, N.V., Structura atomilor și moleculelor, 2, 126
Kraus, Al., Handbüch der Nitrocelluloselacke p. IV 9, 560
Kovács Klara, Kórrózios alapfogalmak (Noțiuni de bază asupra coroziunii), 2, 96

L

Lusennikova, V.M., Îndrumător pentru prepararea soluțiilor titrat , 1, 33

M

Mateescu, N. ș.a. Adezivi sintetici moderni, 1, 22
Mihael, F. ș.a. Conferința asupra chimiei și prelucrării pe cale chimică a țițeiului și a gazului natural Akademia Kiado — R.P.U., 7, 432
Mironescu, M. ș.a. Tehnica lucrărilor de laborator, 6, 300
Mureșan, I., Chimia macromoleculelor, 6, 229

O

Onicin, I. ș.a. Chimie fizică, vol 2, 9, 560
Oprea Vasiliu Cleopatra- — Mecanochimia compușilor macromoleculari, 2, 125

P

Pincovschi, E., Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, 1, 18
Psimen, L.M., Cataliza eterogenă în ingineria chimică, 6, 229

R

Ripan, R. ș.a. Chimia metalelor I, 6, 300
Rotkop, L.L., Statisceskie metodî isseledovania naelektronnîh modeliah (Metode statice de cercetare pe modele electronice), 4, 229

S

Sabău Carmen, Schimbul ionic. Teoria și aplicațiile sodei în chimia analitică, 2, 125
Savas, E.S., Conducerea proceselor industriale cu ajutorul calculatoarelor electronice, 3, 191
Simionescu, C., Mecanochimica compușilor macromoleculari, 2, 125
Smith, H., Applied Regression Analysiș 3, 190
Strecke Werner. Einführüng in die präparative organische chemie, 3, 190,

T

Tutoveanu, A. ș.a. Tehnica lucrărilor de laborator, 6, 300

W

Walter, S. ș.a. Conferința asupra chimiei și prelucrării pe cale chimică a țițeiului și gazului natural (Akademia Kiado R.P.U.), 7, 432

Z

Zapan, M., ș.a. Chimie anorganică ed. III, 9, 560
Zsako, I., ș.a. Chimie fizică vol. 2, 9, 560
x x x Dezvoltări recente în chimia compușilor naturali ai carbonului. (Akademia Kiado R.P.U.), 7, 43?
x.x.x. Probleme actuale de chimie vol. II .Ed. Didactică și Pedagogică, 10, 624

Index informații din întreprinderile chimice (p. 732)

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—13, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE

OCNA MUREŞ Str. Războieni nr. 1

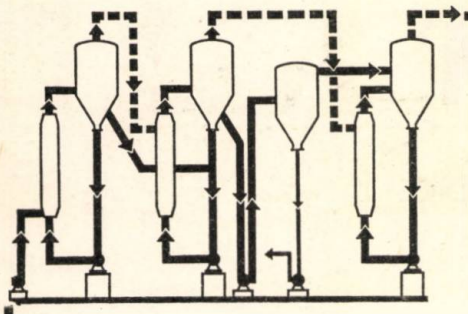
livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/1
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluţie 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată.

— Ionosil
— Sodil
— Carbonat de magneziu tehnic
— Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
— Oxid de magneziu tehnic
— Oxid de magneziu farmaceutic

UPSOM



PROIECTĂM ŞI CONSTRUIM

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochillii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

UZINA *Policolor* BUCUREŞTI

Bd. Ion Şulea nr. 309. Sectorul III. Telefon: 22.36.51 ; 22.00.73

PRODUCE:

- Grunduri solubile în apă tip Stollaquid după licenţa Peter Stoll
- Emailuri cu uscare la cuptor după licenţa Peter Stoll
- Vopsele pentru construcţii
- Răşini poliesterice nesaturate tip VIAPAL după licenţa Vianova

— Aplicabil în procedeul:
  — imersie
  — flow-coating
  — stropire
— pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare etc.
— pentru aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane.
— pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.
— pentru lacuri şi pentru prelucrare în industria maselor plastice.

PRODUSELE NOASTRE SE FABRICĂ ÎN INSTALAŢII MODERNE CU CELE MAI CURATE MATERII PRIME ŞI POT SATISFACE CELE MAI EXIGENTE CERINŢE ÎN APLICAREA LA SISTEMUL DVS. DE VOPSIRE.

MEDICAMENTE UMB BUCUREȘTI

B-DUL ION ȘULEA NR. 246

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR PRODUCĂTOARE DE PRODUSE ALIMENTARE:

VITAMINA C DE UZ ALIMENTAR

Acid ascorbic (VITAMINA C) sub formă de pulbere cristalină albă.

Conținut minim în acid ascorbic 94%.

Vitamina C joacă un rol important în procesul de nutriție, stimulează procesele de oxido-reducere-tisulară și are acțiune antitoxică și antiinfecțioasă.

Organismul uman și animal, avînd posibilitatea să sintetizeze Vitamina C, este necesară administrarea ei fie prin folosirea de concentrate naturale sau tratament medicamentos.

Necesarul de Vitamina C în organismul uman și animal e mare, deoarece ea participă activ la toate procesele celulei vii, iar excesul nu e dăunător.

Nu s-au observat simptome toxice chiar în cazul folosirii unor doze orale 3—5 g/zi.

Prezența Vitaminei C în alimentația zilnică e o necesitate vitală pentru organismul uman și animal, întrucît lipsa ei produce oboseală, rezistență scăzută la infecții, apatie etc.

Avînd în vedere rolul Vitaminei C în organismele vii, pe piața mondială sînt prezentate din ce în ce mai mult produse alimentare de larg consum vitaminizate, sub denumirea de „aliment vitaminizat".

Vitamina C are rolul de a compensa pierderile datorită procedeelor tehnologice, la conservarea și depozitarea legumelor.

Vitaminizarea conservelor de legume și fructe are drept scop ridicarea conținutului vitaminic la o valoare cît mai ridicată, pentru a compensa lipsa vitaminelor în alimentația de iarnă și primăvară.

Pe lîngă rolul său vitaminizant, Vitamina C exercită și un rol important asupra stabilității unor preparate alimentare.

Schimbările de culoare și gust pe care le suferă fructele și legumele în timpul prelucrării, datorită unor reacții enzimatice, pot fi evitate prin introducerea unui agent reducător, cum ar fi acidul ascorbic.

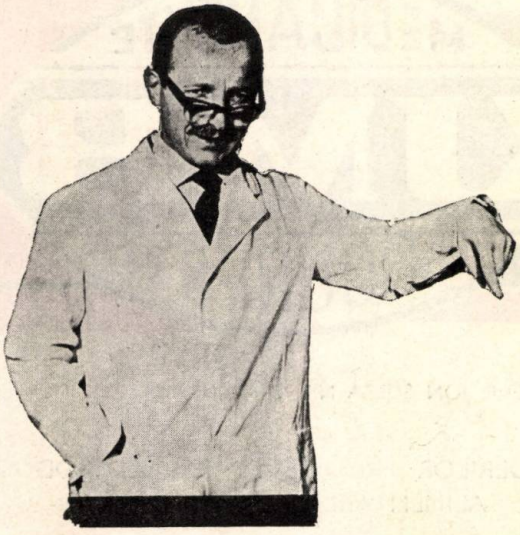
În cazul produselor congelate, acidul ascorbic acționează ca antioxidant și inhibitor al reacțiilor enzimatice, în scopul menținerii culorii, aromei și texturii produselor.

Alimentele care se vitaminizează cu acid ascorbic sînt:

COMPOTURI, CONSERVE DE FRUCTE ȘI LEGUME, PEȘTE, VINURI, BOMBOANE ȘI CARAMELE.

MODUL DE PREZENTARE

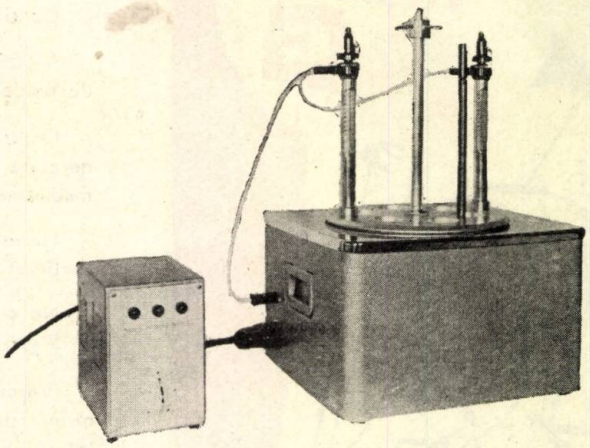
Pungi de polietilenă introduse în pungi de hîrtie de: 1, 5 și 10 kg, sau ambalaje la cererea beneficiarului.



MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianţilor, pînă la limita de temperatură de 350°C

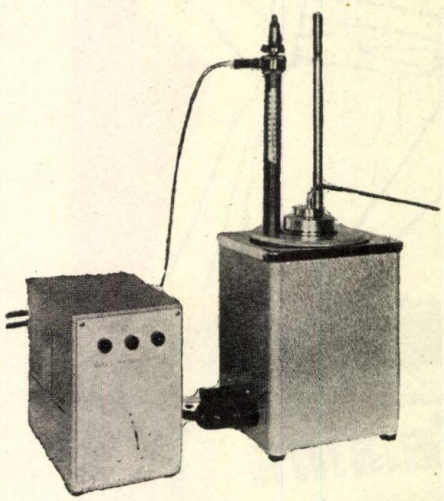


APARATURA UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

pentru determinarea stabilităţii oxidării produselor din uleiuri minerale

În afară de acestea, mai livrăm:

DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAŢIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR



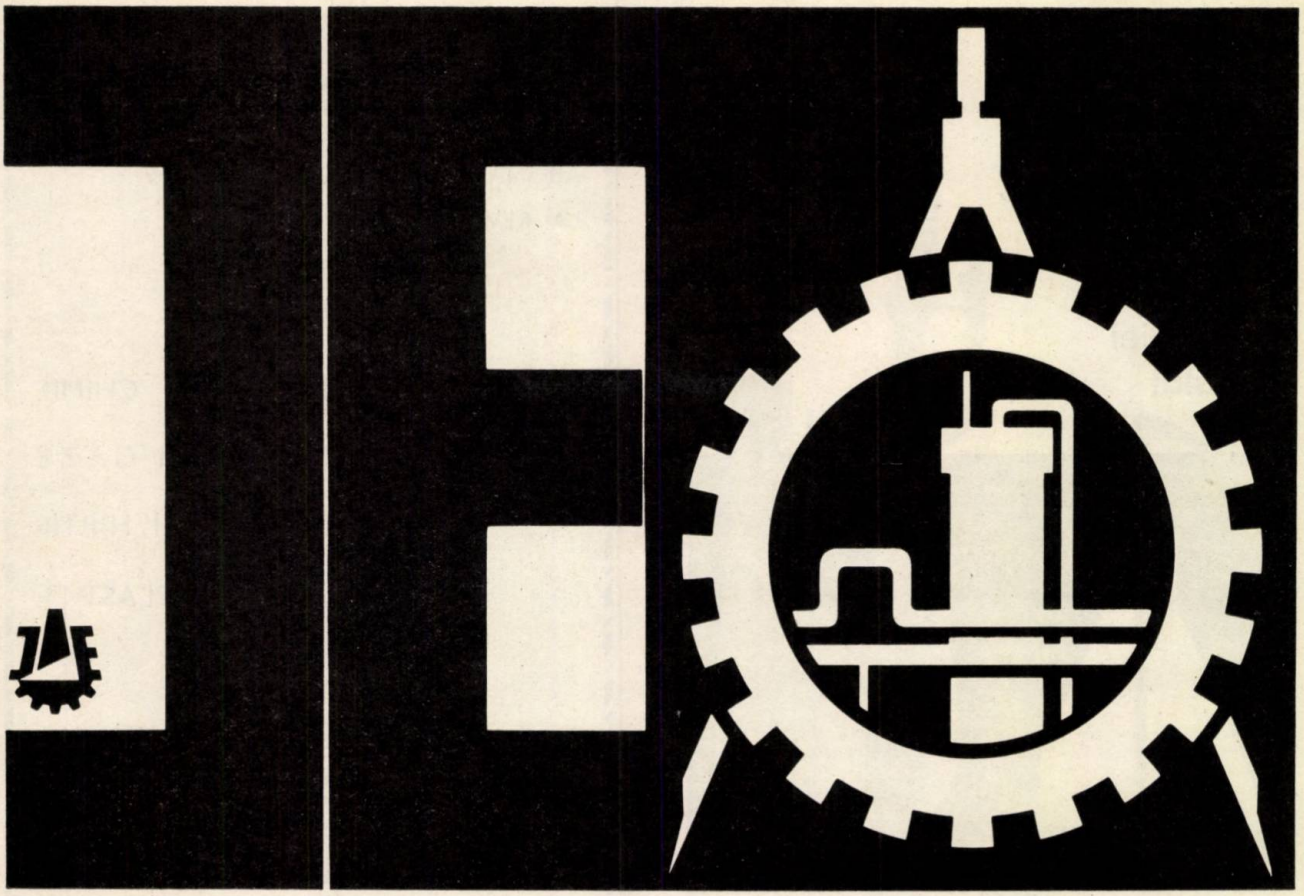
Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
Bucureşti — Str. Doamnei 5

DEUTSCHE EXPORT - UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK LEIPZIG.

PUBLICOM



INVEST EXPORT

INVEST EXPORT prezintă un amplu program de export

EXECUTĂM ŞI EXPORTĂM

Proiectări, livrări şi montări de instalaţii industriale.
instalaţii şi maşini pentru industria grea, industria chimică, industria constructoare de maşini, prelucrarea de materiale plastice şi elastice, industria alimentară şi construcţii neindustriale ca:

Laminoare
Instalaţii de preparare a minereurilor şi instalaţii siderurgice
Concasoare şi instalaţii de sortare
Instalaţii de turnătorie
Instalaţii pentru fabricarea de:
produse ale industriei chimice anorganice şi îngrăşăminte
produse ale chimiei organice şi petrochimice
insecticide (între altele şi DDT)
Adezivi
Acizi graşi
Instalaţii pentru distilarea glicerinei, a acizilor graşi, şi a alcoolilor graşi
Instalaţii pentru recuperarea solvenţilor
Instalaţii pentru producerea de gaze tehnice
Uzine de tablaj
Uzine de sîrmă şi cabluri de sîrmă
Instalaţii pentru zincare
Instalaţii transformatoare
Instalaţii pentru fabricarea de aparate de măsurat
Instalaţii pentru producerea de materiale plastice, elastice, răşini şi produse de fibre sintetice.
Instalaţii pentru prepararea uleiurilor şi grăsimilor vegetale
Fabrici pentru producerea zahărului din sfeclă
Fabrici pentru producerea zahărului din trestie de zahăr
Instalaţii auxiliare ale industriei zahărului
Instalaţii pentru prepararea alcoolului
Ateliere
Instalaţii de seră
Echipament pentru teatre
Construcţii pentru aşezăminte culturale pentru diferite destinaţii

LIVRĂM DE ASEMENEA ŞI URMĂTOARELE MAŞINI SEPARATE:

Maşini auxiliare pentru laminoare
Valţuri pentru industria metalurgică
Concasoare şi mori
Maşini pentru prepararea minereurilor după cum urmează:
separatoare magnetice
maşini de flotaţie şi mori
maşini de turnat
Macarale pentru industria metalurgică
Angrenaje
Instalaţii pentru presarea baloturilor de bumbac
Aparate chimice şi utilaje separate
Maşini pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice
Maşini de trefilat sîrmă şi războaie de ţesut sîrmă
Maşini de cablaj
Maşini de împletit rapid
Maşini pentru producerea de electromotoare şi autogeneratoare ca şi pentru producerea de subansambluri şi tehnica semiconductorilor
Prese de ulei

INVEST EXPORT

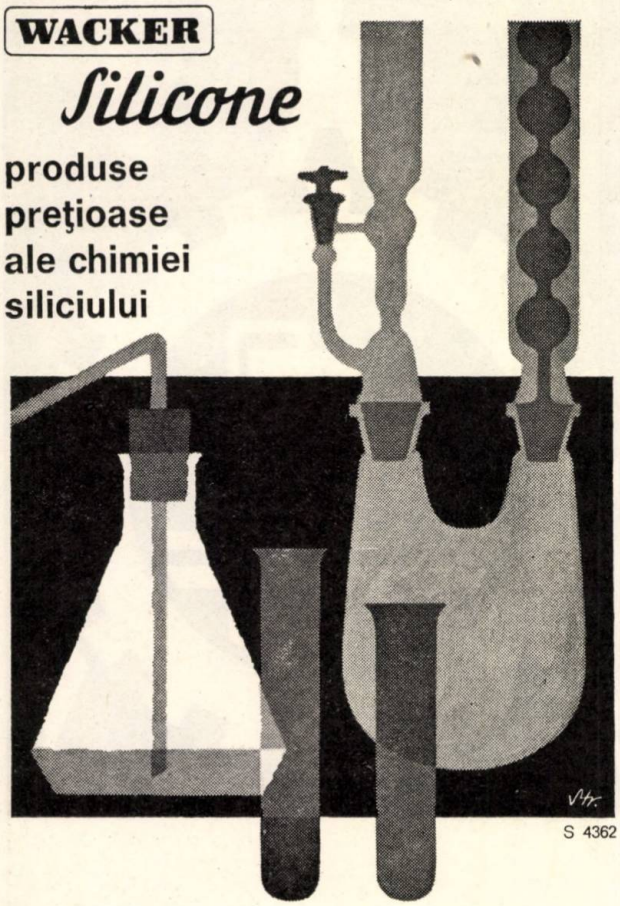
DEUTSCHER INNEN- UND AUßENHANDEL
DDR — 108 Berlin — Taubenstraße 7/9
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Telefon: 22 04 71 * — Telegramme: Diainvesta — Telex: 011 2695 diai dd

Publicom

WACKER

Silicone

produse preţioase ale chimiei siliciului



S 4362

Uleiuri siliconice
pentru sisteme hidraulice, ca agenţi de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenţi de transfer caloric etc.

Paste siliconice
pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

Lubrifianţi siliconici
pentru rulmenţi şi lagăre la temperaturi ridicate şi scăzute

Antispumanţi siliconici
pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase şi neapoase

Agenţi de impregnare siliconici
pentru pielărie, construcţii, hîrtie şi textile

Răşini siliconice
pentru vopsele termorefractare, combinaţii cu materiale iniţiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la cald pentru piese turnate şi injectate

Cauciuc siliconic
vulcanizabil la rece pentru confecţionarea de forme de turnare elastice, ca material de etanşare şi căptuşire elastic

Vă stăm la dispoziţie pentru consultaţii şi material documentar

WACKER

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach 1, Republica Federală a Germaniei

ABONAŢI-VĂ PENTRU ANUL 1969
LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZA ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE, Bucureşti, bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 184 în contul de virament nr. 0136402.13. Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala sectorului I.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL ESTE:

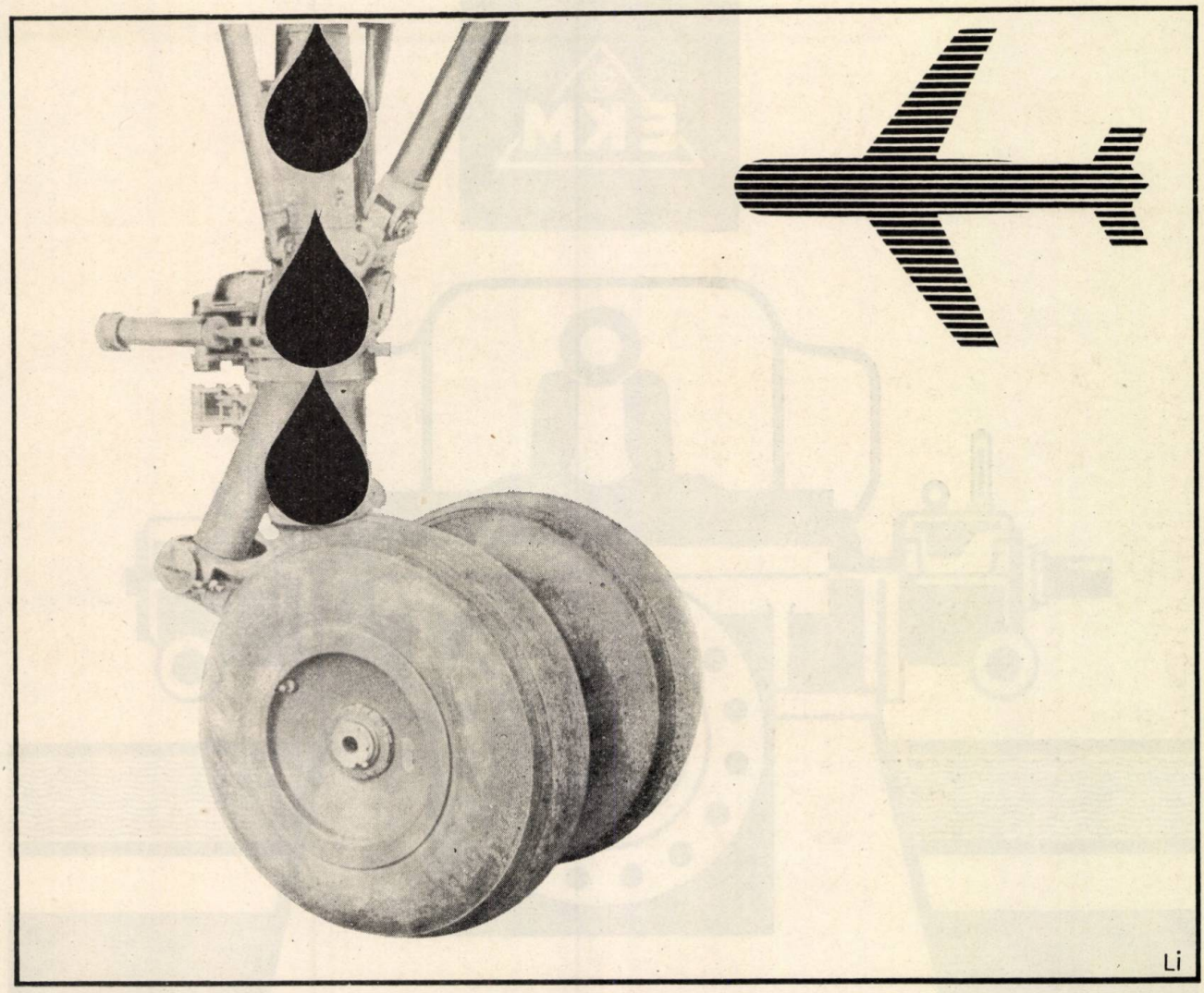
REVISTA DE CHIMIE
LEI 160 (apariţie lunară)

PETROL ŞI GAZE
LEI 160 (apariţie lunară)

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
LEI 160 (apariţie lunară)

MATERIALE PLASTICE
LEI 150 (şase apariţii)

Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenţi, etc. lei 30



Uleiuri siliconice

Informații de export se pot obține prin:

R O M Â N I A

P e t r o l e x p o r t

B U C U R E Ș T I
Str. Gabriel Peri, 2

O clientelă mulțumită în țară și peste hotare este o dovadă în plus a calității superioare a uleiurilor noastre silicometilice. Aceste uleiuri, care se pot livra cu viscozitate de 15—300 000 cSt, sînt indicate datorită numeroaselor calități excepționale în special pentru folosirea lor ca lichid pentru frîne și amortizoare pentru transmiterea presiunii și a căldurii, ca dielectric, ca material de separare și adaos la produse cosmetice, precum și ca material de lustruire și de întreținere.

Vă informăm cu plăcere și vă rugăm să ne comunicați preferințele D-voastră.

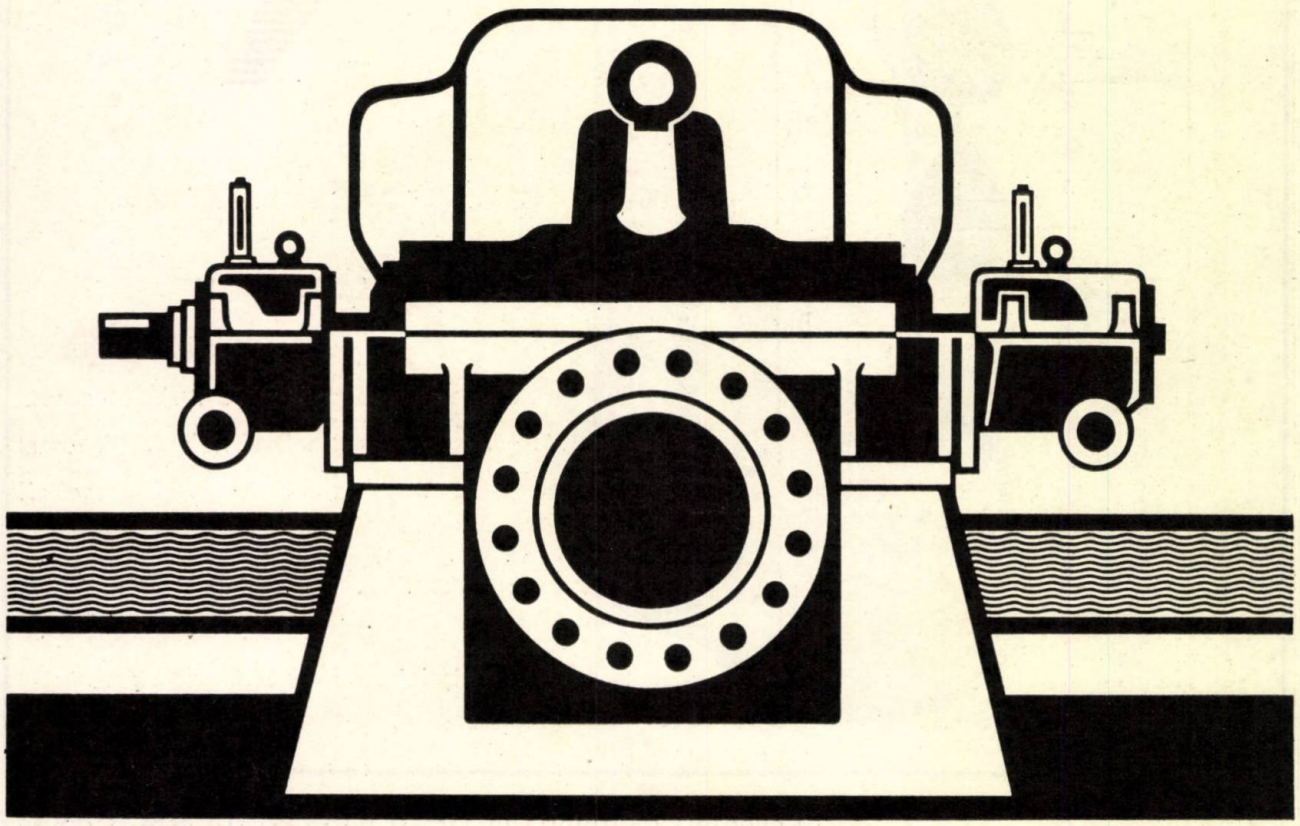
nünchritzer silikone

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

DDR 8401 Nünchritz 2, Kreis Riesa
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

VEB EKM



Siguranţă mare de funcţionare a magistralelor de petrol prin pompe şi staţii de pompare din Republica Democrată Germană.

Staţiile noastre de pompare se comportă excelent la magistralele internaţionale de petrol, de exemplu ca staţii principale şi intermediare la „Traseul prieteniei" în U.R.S.S. R. S. C. Polonia şi R.D.G.

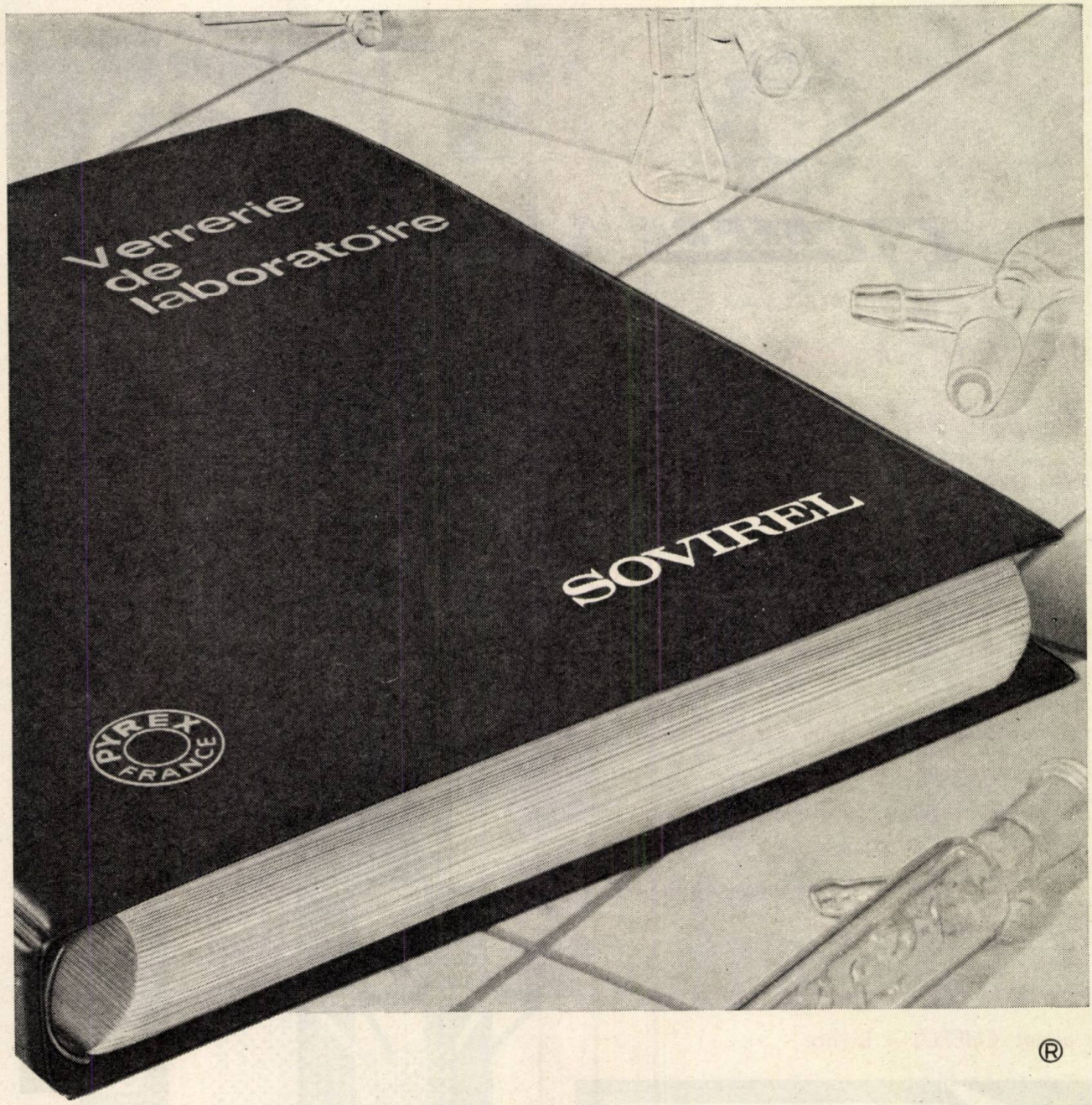
Vă stăm la dispoziţie cu consultaţii şi informaţii de specialitate în legătură cu staţiile de pompare pentru irigaţii şi desecări, pentru ploaie artificială şi alimentare cu apă industrială. Vă rugăm să ne comunicaţi cerinţele d-voastră. Vom considera problemele d-voastră ca sarcini ale noastre, iar experienţa noastră va fi pusă în slujba dumneavoastră.

VEB PUMPEN- UND VERDICHTERANLAGEN LEIPZIG
DDR — 7034 LEIPZIG, 131
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

EXPORTEUR:

TECHNOCOMMERZ GmbH. DDR—108 Berlin, Mittelstrasse 25

Informaţii se pot obţine prin Ambasada R.D.G. din Republica Socialistă România secţia comercială, Bucureşti, Calea Dorobanţi nr. 14



®

UN INSTRUMENT DE LUCRU ÎN LABORATORUL DV.

Sovirel, specialist european în domeniul sticlei pentru scopuri tehnice, a editat noul său catalog de sticlărie de laborator. Catalog, iată un cuvînt impropriu pentru a caracteriza o astfel de lucrare, deoarece este vorba de fapt de o adevărată „enciclopedie" a sticlei și a aplicațiilor sale multiple în laborator. Mai mult, prin amploarea sa, prin prezentarea sa elegantă, prin ilustrațiile sale numeroase și atrăgătoare, ar putea să împodobească biblioteca dv. . . dacă nu ar fi menit să devină, în permanență, unul dintre cele mai prețioase instrumente de lucru pentru dv. Noul catalog al sticlăriei de laborator vă va fi trimis gratuit pe baza unei simple cereri.

SOVIREL

27 rue de la Michodière, Paris 2e
France D & G 30—404

Pentru a primi gratuit noul catalog de laborator SOVIREL, trimiteți acest cupon sau scrieți la SOVIREL — 27, rue de la Michodière — Paris 2e — France

NUMELE .....

ÎNTREPRINDEREA .....

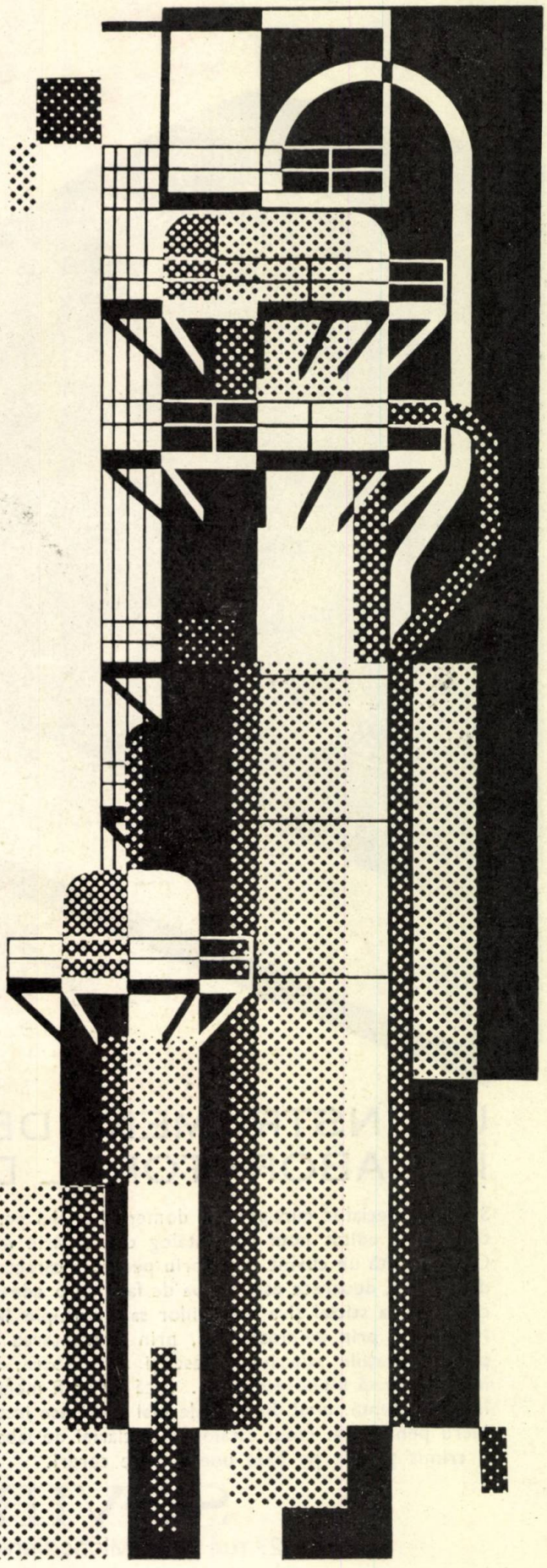
DOMENIUL DE ACTIVITATE .....

ADRESA .....

KRÁLOVOPOLSKÁ BRNO

CHEPOS

Instalații chimice de producție cehoslovacă la nivelul tehnic mondial



Livrăm instalații de producție complete, avînd marca Atelierului de Construcții Mecanice din Kralovopolská strojírna Bîrno pentru:

producția de îngrășăminte azotoase rafinarea petrolului brut
chimia organică, farmaceutică și generală
producția de celuloză,
prepararea viscozei și producerea fibrelor de viscoză și sintetice.

Instalațiile sînt construite de grupul specializat CHEPOS — Bîrno.

Technoexport

INTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR
VÁCLAVSCKÉ nám 56 PRAGA

18 28

REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACĂ

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

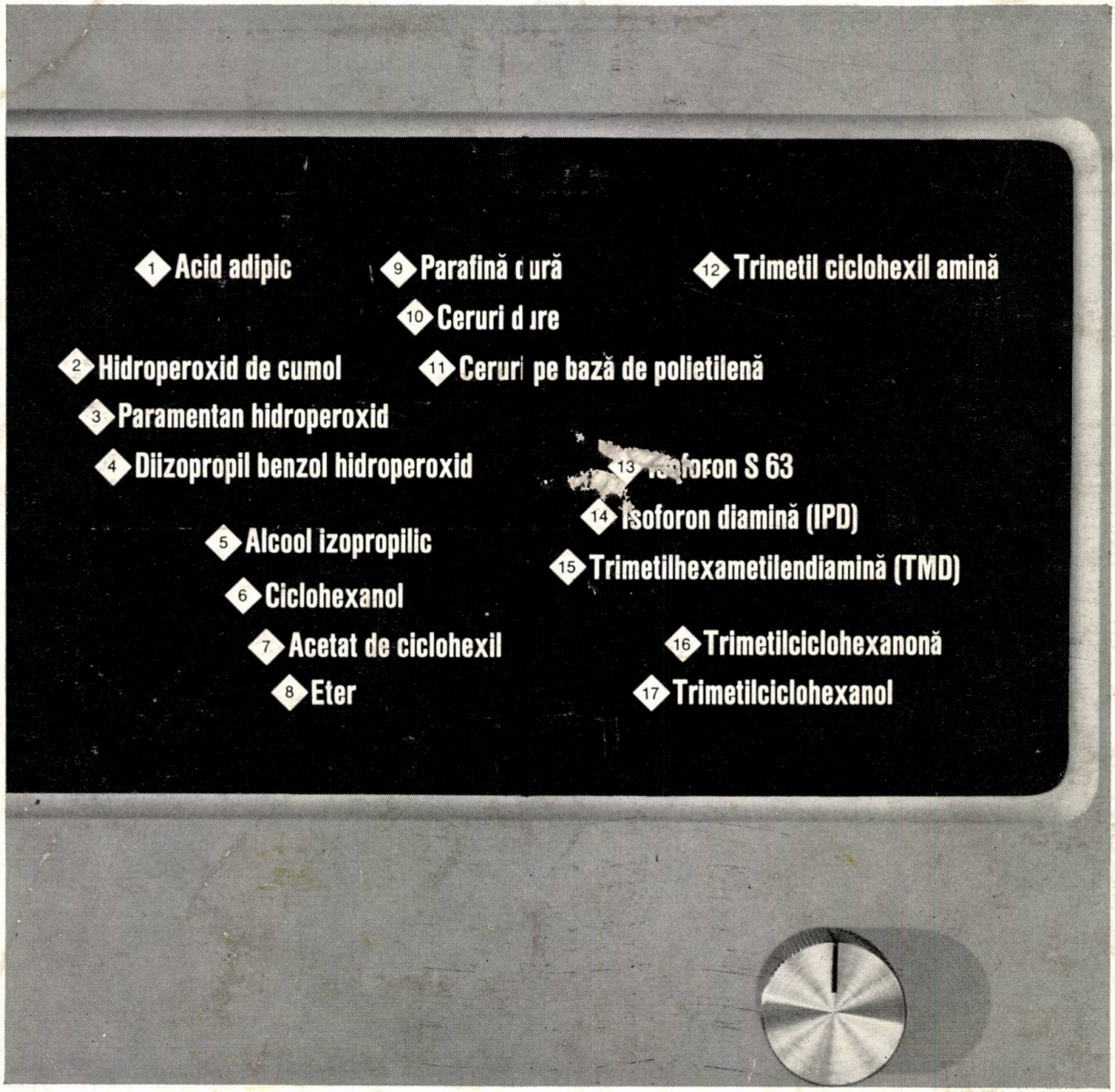
AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce :

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

1969 MAR 19



Specialiştii caută pe această lungime de undă

Firma Scholven Chemie se enumeră printre marile firme cu specific de chimie din R.F. a Germaniei, iar alături de cîteva rafinării face chiar parte din marile unităţi germane pentru prelucrarea uleiurilor minerale. In instalaţiile sale se produc gaze, carburanţi, combustibili, bitumen, alcooli, mase plastice, îngrăşăminte azotoase precum şi produse pe bază de azot pentru chimie şi tehnică.

Produsele chimice organice, care se fabrică în cadrul firmei Scholven Chemie fabricilor aferente, reprezintă materialele de pornire ale unor produse cu domenii ample de aplicare. Aceste produse sînt verificate şi prelucrate de specialistii din diferite sectoare.

1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	✂

Solicităm informaţii şi indicaţii cu privire la produse similare prin secţia S/A 59 a firmei Scholven Chemie AG.

SCHOLVEN-CHEMIE AG

O FILIALĂ A FIRMEI VEBA

466 Gelsenkirchen-Buer, Republica Federală a Germaniei, Abt. S/A. 59, Telefon 386/3916

Publicom